

**INKSET, METHOD FOR FORMING COLORED PART ON MEDIUM TO BE PRINTED AND INK-JET PRINTER**

**Publication Number:** 2002-332437 (JP 2002332437 A) , November 22, 2002

**Inventors:**

- TOMIOKA HIROSHI
- TAKAHASHI KATSUHIKO
- KURABAYASHI YUTAKA

**Applicants**

- CANON INC

**Application Number:** 2001-140599 (JP 2001140599) , May 10, 2001

**International Class:**

- C09D-011/00
- B41J-002/01
- B41M-005/00

**Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an inkset as a combination of ink and a liquid composition excellent in ink-jet characteristics, giving a high-quality, ink-jet printed matter that has a wide color reproducing range, is suppressed in bleeding, high in water resistance and high in color uniformity, a method for forming colored part (s) on medium to be printed, and an ink-jet printer. **SOLUTION:** This inkset includes at least a kind of ink containing a coloring material and a liquid composition containing microparticles reactive to the coloring material; wherein the liquid composition contains either a water-soluble polymer or a crosslinking agent for the polymer, and the ink contains the other one. The method for forming colored part(s) on the medium and the ink-jet printer are provided, respectively. **COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

JAPIO

© 2005 Japan Patent Information Organization. All rights reserved.

Dialog® File Number 347 Accession Number 7463921

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-332437

(P 2 0 0 2 - 3 3 2 4 3 7 A)

(43) 公開日 平成14年11月22日 (2002. 11. 22)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
C09D 11/00		C09D 11/00	2C056
B41J 2/01		B41M 5/00	A 2H086
B41M 5/00			E 4J039
		B41J 3/04	101 Y

審査請求 未請求 請求項の数33 O L (全38頁)

(21) 出願番号 特願2001-140599 (P 2001-140599)

(22) 出願日 平成13年5月10日 (2001. 5. 10)

(71) 出願人 000001007  
キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 富岡 洋  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(72) 発明者 ▲高▼橋 勝彦  
東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ  
ノン株式会社内

(74) 代理人 100077698  
弁理士 吉田 勝広 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】インクセット、被記録媒体に着色部を形成する方法及びインクジェット記録装置

(57) 【要約】

【課題】 画像を形成した場合に、より一層広い色再現範囲を有し、ブリードの発生が抑制され、耐水性に優れ、色の均一性にも優れた高品質なインクジェット記録物が得られ、液体組成物のインクジェット特性にも優れた液体組成物とインクとが組み合わせられたインクセット、被記録媒体に着色部を形成する方法、及びインクジェット記録装置の提供。

【解決手段】 色材を含む少なくとも1つ以上のインクと、色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とを独立に備えているインクセットであって、液体組成物が、水溶性ポリマー及びこれを架橋する架橋剤のいずれか一方を含み、且つインクが、水溶性ポリマー及びこれを架橋する架橋剤の他方を含んでいるインクセット、被記録媒体に着色部を形成する方法及びインクジェット記録装置。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 色材を含む少なくとも 1 つ以上のインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とをそれぞれ独立に備えているインクセットであって、該液体組成物が、水溶性ポリマー及びこれを架橋する架橋剤のいずれか一方を含み、且つ、上記インクが、水溶性ポリマー及びこれを架橋する架橋剤の他方を含んでいることを特徴とするインクセット。

【請求項 2】 インクが、アニオン性若しくはカチオン性の水性インクであり、且つ液体組成物が、該水性インクに対して逆極性に表面が帯電している微粒子を分散状態で含む水性の液体組成物である請求項 1 に記載のインクセット。

【請求項 3】 被記録媒体上に着色部を形成する際に用いられ、液体組成物中の微粒子が、インク中の色材の凝集を防ぎつつ該微粒子表面に色材が吸着されるように構成されている請求項 1 に記載のインクセット。

【請求項 4】 被記録媒体上に着色部を形成する際に用いられ、液体組成物中の微粒子が、該微粒子表面にインク中の色材が単分子状態で吸着されるように構成されている請求項 1 に記載のインクセット。

【請求項 5】 水溶性ポリマーのイオン性が、ノニオン性若しくは両性である請求項 1 に記載のインクセット。

【請求項 6】 水性インクが、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク、ブラックインク、レッドインク、ブルーインク及びグリーンインクからなる群から選ばれる少なくとも 1 つである請求項 1 に記載のインクセット。

【請求項 7】 水性インクが、イエローインク、マゼンタインク及びシアンインクを各々別個の状態を含んでいる請求項 1 に記載のインクセット。

【請求項 8】 水性インクが、イエローインク、マゼンタインク、シアンインク及びブラックインクを各々別個の状態を含んでいる請求項 1 に記載のインクセット。

【請求項 9】 水性インクがアニオン性であり、且つ、液体組成物のゼータ電位が  $+5 \sim +90$  mV の範囲にある請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 10】 水性インクがアニオン性であり、且つ、液体組成物が酸を含み、該液体組成物の pH が  $2 \sim 7$  の範囲に調整されている請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 11】 液体組成物中に含まれる酸が、水中での一次解離定数  $pK_a$  が 5 以下のものである請求項 10 に記載のインクセット。

【請求項 12】 水性インクがカチオン性であり、且つ、液体組成物のゼータ電位が  $-5 \sim -90$  mV の範囲にある請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 13】 水性インクがカチオン性であり、且つ、液体組成物が塩基を含み、該液体組成物の pH が  $7$

$\sim 12$  の範囲に調整されている請求項 1 ～ 8 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 14】 液体組成物中に含まれる塩基が、水中での一次解離定数  $pK_b$  が 5 以下のものである請求項 13 に記載のインクセット。

【請求項 15】 液体組成物中に分散されている微粒子の平均粒子直径が  $0.005 \sim 1 \mu m$  の範囲にある請求項 1 ～ 14 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 16】 水性インクがアニオン性であり、且つ、該水性インクにアニオン性化合物が含有されている請求項 1 ～ 11 及び請求項 15 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 17】 アニオン性化合物が、アニオン性基を有する水溶性染料を含む請求項 16 に記載のインクセット。

【請求項 18】 アニオン性化合物が、表面にアニオン性基を有する顔料を含む請求項 16 に記載のインクセット。

【請求項 19】 水性インクが、顔料と、該顔料の分散剤であるアニオン性化合物とを含む請求項 16 に記載のインクセット。

【請求項 20】 水性インクがカチオン性であり、且つ、該水性インクにカチオン性化合物が含有されている請求項 1 ～ 8 及び請求項 12 ～ 15 の何れか 1 項に記載のインクセット。

【請求項 21】 請求項 1 に記載のインクセットを用いる被記録媒体に着色部を形成する方法であって、色材を含むインクを被記録媒体に付与する過程 (i) と液体組成物を被記録媒体に付与する過程 (ii) とを有し、且つ、上記被記録媒体の表面において、インクと液体組成物とを互いに液体状態で接するようにして付与させることを特徴とする被記録媒体に着色部を形成する方法。

【請求項 22】 インクがアニオン性若しくはカチオン性の水性インクであり、且つ液体組成物が、該インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている水性の液体組成物である請求項 21 に記載の被記録媒体に着色部を形成する方法。

【請求項 23】 少なくとも過程 (ii) が行われた後に、過程 (i) が行なわれる請求項 21 に記載の被記録媒体への着色部の形成方法。

【請求項 24】 少なくとも過程 (i) が行われた後に、過程 (ii) が行なわれる請求項 21 に記載の被記録媒体への着色部の形成方法。

【請求項 25】 過程 (i) が行われた後に、過程 (i) が行われ、その後に再び過程 (i) が行われるように構成する請求項 21 に記載の被記録媒体への着色部の形成方法。

【請求項 26】 過程 (i) における水性インクの被記録媒体への付与を、該水性インクを記録信号に応じてオリフィスから吐出させる方式のインクジェット記録方法

によって行なう請求項21～25の何れか1項に記載の被記録媒体への着色部の形成方法。

【請求項27】 インクジェット記録方法が、インクに熱エネルギーを作用させることによってインクをオリフィスから吐出させる方法である請求項26に記載の被記録媒体への着色部の形成方法。

【請求項28】 過程(ii)における液体組成物の被記録媒体への付与を、該液体組成物を記録信号に応じてオリフィスから吐出させる方式のインクジェット記録方法によって行なう請求項21～27の何れか1項に記載の被記録媒体への着色部の形成方法。

【請求項29】 インクジェット記録方法が、液体組成物に熱エネルギーを作用させて液体組成物をオリフィスから吐出させる方法である請求項28に記載の被記録媒体への着色部の形成方法。

【請求項30】 請求項1に記載のインクセットを用いるインクジェット記録装置であって、色材を含むインクを収容したインク収容部と、該インクを吐出させるためのインクジェットヘッドを備えた第1の記録ユニットと、液体組成物を収容した液体組成物収容部と、該液体組成物を吐出させるためのインクジェットヘッドとを備えた第2の記録ユニットとを備えていることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項31】 請求項1に記載のインクセットを用いるインクジェット記録装置であって、色材を含むインクを収容したインク収容部と、液体組成物を収容した液体組成物収容部と、上記インク収容部に収容されているインクと上記液体組成物収容部に収容されている液体組成物を各々独立に吐出させるためのインクジェットヘッドとを備えていることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項32】 インクジェットヘッドが、熱エネルギーを作用させて液体を吐出させるサーマルインクジェットヘッドである請求項30又は31に記載のインクジェット記録装置。

【請求項33】 色材を含む少なくとも1つ以上のインクと、該インクと共に被記録媒体に付与されて該被記録媒体上に着色部を形成するのに用いられる微粒子を含む液体組成物とからなるインクセットであって、該液体組成物が、水溶性ポリマー及びこれを架橋する架橋剤のいずれか一方を含み、且つ、上記インクが、水溶性ポリマー及びこれを架橋する架橋剤の他方を含み、上記着色部の形成が、上記液体組成物と上記インクとが液体の状態で接触し、液体組成物中の微粒子表面にインク中の色材がインク中で有している分子状態と実質的に同等の分子状態を保持しつつ吸着若しくは結合してなされることを特徴とするインクセット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、カラー画像の形成

において発色性と色の均一性が高く、ブリードの発生が抑制され、耐水性や耐擦過性にも優れた画像を得る技術に関し、とりわけ、インクジェット記録方式を利用した画像形成に最適に使用できるインクセット、これを用いた被記録媒体に着色部を形成する方法、及びインクジェット記録装置に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方法は、インクを飛翔させ、紙等の被記録媒体にインクを付着させて記録を行うものである。例えば、特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報及び特公昭61-59914号公報において開示されている、吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することができ、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することができる。

【0003】ところで、従来のインクジェット記録方法に用いられるインクとしては、水及び色材を主成分とし、これにノズル内でのインクの乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤を含有しているものが一般的である。そのためこのようなインクを用いて被記録媒体に記録を行った場合には、十分な定着性が得られなかったり、被記録媒体としての記録紙表面における填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像の発生等の問題を生じる場合がある。一方、近年は、インクジェット記録物に対して、銀塩写真と同レベルの高い画質を求める要求が強くなっており、インクジェット記録画像の画像濃度を高めること、色再現領域を広げること、更には、記録物の色の均一性を向上させることに対する技術的な要求が非常に高くなっている。

【0004】このような状況のもとで、インクジェット記録方法の安定化、そしてインクジェット記録方法による記録物の品質向上を図るために、これまでも種々の提案がなされてきている。被記録媒体に関する提案のうちの一つとして、被記録媒体の基紙表面に、充填材やサイズ剤を塗工する方法が提案されている。例えば、充填材として色材を吸着する多孔質微粒子を基紙に塗工し、この多孔質微粒子によってインク受容層を形成する技術が開示されている。これらの技術を用いた被記録媒体として、インクジェット用コート紙等が市販されている。

【0005】このような状況のもとで、インクジェット記録方法の安定化、そして、インクジェット記録方法による記録物の品質向上を図るために、これまでも種々の提案がなされてきている。以下に、その代表的なものの幾つかを分類してまとめた。

(1) インクに揮発性溶剤や浸透溶剤を内添する方法；被記録媒体へのインクの定着性を早める手段として特開

昭55-65269号公報に、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加する方法が開示されている。また、特開昭55-66976号公報には、揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。

【0006】(2) インクにインクと反応する液体組成物を被記録媒体上で外添し、混合する方法；画像濃度の向上、耐水性の向上、更にはブリーディングの抑制を目的として、記録画像を形成するためのインクの噴射に先立ち、或いは噴射後に、被記録媒体上に画像を良好にせしめる液体組成物を付与する方法が提案されている。例えば、特開昭63-60783号公報には、塩基性ポリマーを含有する液体組成物を被記録媒体に付着させた後、アニオン染料を含有したインクによって記録する方法が開示されており、特開昭63-22681号公報には、反応性化学種を含む第1の液体組成物と該反応性化学種と反応を起こす化合物を含む第2の液体組成物を被記録媒体上で混合する記録方法が開示されており、更に、特開昭63-299971号公報には、1分子当たり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体組成物を被記録媒体上に付与した後、アニオン染料を含有するインクで記録する方法が開示されている。また、特開昭64-9279号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体組成物を被記録媒体上に付与した後、アニオン染料を含有したインクで記録する方法が開示されている。

【0007】また、特開昭64-63185号公報には、インクの付与に先立って染料を不溶化させる液体組成物を紙に付与するという方法が開示されている。更に、特開平8-224955号公報には、分子量分布領域の異なるカチオン性物質を含む液体組成物を、アニオン性化合物を含むインクと共に用いる方法が開示され、また、特開平8-72393号公報には、カチオン性物質と微粉砕セルロースを含む液体組成物をインクと共に用いる方法が開示されており、いずれも画像濃度が高く、印字品位、耐水性が良好で、色再現性、ブリーディングにおいても良好な画像が得られることが記載されている。また、特開昭55-150396号公報には、被記録媒体上に染料インクで記録した後に、染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する方法が開示され、記録画像の耐水性を付与することが提案されている。

【0008】(3) インクと微粒子含有液体組成物とを被記録媒体上で混合する方法；特開平4-259590号公報に、無機物質からなる無色の微粒子を含有する無色液体を被記録媒体上に付与した後、非水系記録液を付着させる方法が開示され、特開平6-92010号公報には、微粒子を含む溶液、又は微粒子及びバインダーポリマーを含む溶液を被記録媒体上に付与した後、顔料、水溶性樹脂、水溶性溶剤及び水を含むインクを付着させる方法が開示され、特開2000-34432号公報に

は、水不溶性微粒子から成る液体組成物とインクとを含む記録材料が開示されており、いずれも、紙種によらず印字品位や発色性の良好な画像が得られることが記載されている。

【0009】(4) インク同士を反応させる方法；特開平8-259869号公報には、一方のインクに、不溶性の微粒子及びポリアクリル酸又はポリメタクリル酸を含み、且つ他方のインク中に、上記ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸をゲル化させる高分子材料を含んだインクセットが開示されている。この方法では、印字品位やブリードが良好な画像が得られることが記載されている。

【0010】(背景技術) 本発明者らは、上記したような各種のインクジェット記録技術について検討を重ねた結果、各々の技術課題に対してはそれぞれ優れた効果を確認できるものの、それと引き換えに、他のインクジェット記録特性が低下してしまう場合があることを見出した。例えば、上記した被記録媒体の基紙表面に充填材やサイズ剤を塗工して得られる被記録媒体（以降、コート紙という）は、高品質な画像を形成することができる技術として認知されている。

【0011】一般に、高彩度の画像を得るためには、色材を凝集させずに単分子状態で被記録媒体の表面に残すことが必要であることは知られている。コート紙の多孔質微粒子には、このような機能がある。しかしながら、高い画像濃度と画像彩度を得るためには、与えられたインク中の色材に対して、多量の多孔質微粒子で、基紙を覆い隠すような厚いインク受容層の形成が不可欠となり、結果として、基紙の質感が失われてしまうという問題がある。本発明者らは、このように基紙の質感を失う程のインク受容層が必要なのは、色材が、多孔質微粒子に効率的に吸着していないことに起因すると推測した。

【0012】一層のインク受容層を有するコート紙を想定して、以下に説明する。図9は、コート紙表面付近の断面を模式的に示したものである。同図において、901は基紙であり、903はインク受容層を示す。一般に、インク受容層903は、多孔質微粒子905とそれらを固定化する接着剤907を有する。インクが付与されると、インクは多孔質微粒子905間の空隙を毛管現象によって浸透し、インク浸透部909を形成する。同図に示したように、インク受容層での多孔質微粒子905は局所的には密度が異なるため、この毛管現象によるインクの浸透の仕方は場所によって異なる。このため、インクの浸透工程において、色材は多孔質微粒子表面に均一には接触できず、色材が効率的に多孔質微粒子に吸着されない。

【0013】更に、接着剤907によってインクの浸透が阻害される部分も生じており、インク受容層903内にはインクが浸透できない部分が存在し、発色には寄与しない部分が発生する。即ち、従来のコート紙において

は、上記のような理由により、多孔質微粒子の量に対して効率的に色材を単分子状態で吸着することができず、この結果、高品質の画像を得るためには多量の多孔質微粒子が必要となり、基紙の質感を損なうこととなっていた。

【0014】更に、本発明者らの検討によれば、前記した(1)の技術を採用することで、インクの被記録媒体への定着性は向上するものの、画像濃度の低下や、普通紙への記録やカラー画像の記録に重要とされる色再現範囲が低下してしまう場合があることがわかった。又、本発明者らの検討によれば、前記した(2)の技術によれば、インク中の色材を被記録媒体表面に留めることができるため、高い画像濃度の記録物を得ることができるが、色材を被記録媒体の表面で凝集させているためか、色の再現範囲や彩度が十分に得られない場合があった。また、前記の(3)で説明した従来技術では、微粒子を含む溶液の付与により被記録媒体の表面状態の改質は得られたものの、コート紙と同等レベルの高精彩な画像は得られていない。更に特に、非水系記録液に関しては、色材の選択性や記録付与方法等の制限もあり、その自由度に課題が残る。このように、従来方法にはいずれも課題が残されているため、本発明者らは、近年において求められているより一層の高品位なインクジェット記録物に対しては、新たなインクジェット記録技術の開発が必要であるとの認識を持つに至った。本発明は、これらの認識に基づき為されたものである。また、前記(4)で説明した技術では、ブリードや文字品位の向上に効果が見られたが、前記(2)の技術の場合と同様に、色の再現範囲や彩度が十分に得られない場合があった。

#### 【0015】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、より一層広い色再現範囲を有し、ブリードの発生が抑制された、耐水性に優れ、色の均一性にも優れた高品質なインクジェット記録物を得るために用いられるインクセットであって、印字における信頼性、具体的には、保存安定性、記録ヘッドからの吐出安定性にも優れる液体組成物を用いたインクセットを提供することにある。また、本発明の他の目的は、より一層広い色再現範囲を有し、ブリードの発生が抑制され、耐水性や、色の均一性にも優れ、更に、ベタ部のスジムラが少なく、しかも、より高度な耐擦過性をも備えた優れたインクジェット記録物を普通紙に対しても形成することができると同時に、印字における信頼性にも優れる被記録媒体に着色部を形成する方法を提供する点にある。また、本発明の他の目的は、より一層色再現範囲が広く、ブリードの発生が抑制され、耐水性や、色の均一性にも優れ、更に、ベタ部のスジムラの発生が良好な状態に抑制され、しかも、より高度に耐擦過性をも備えた優れたインクジェット記録物を形成することのできると同時に、印字における信頼性にも優れるインクジェット記録装置を提供する

ことにある。

#### 【0016】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記の本発明によって達成することができる。即ち、本発明は、色材を含む少なくとも1つ以上のインクと、該色材と反応性を有する微粒子を含む液体組成物とをそれぞれ独立に備えているインクセットであって、該液体組成物が、水溶性ポリマー及びこれを架橋する架橋剤のいずれか一方を含み、且つ、上記インクが、水溶性ポリマー及びこれを架橋する架橋剤の他方を含んでいることを特徴とするインクセットである。また、本発明は、上記のインクセットを用いる被記録媒体に着色部を形成する方法であって、色材を含むインクを被記録媒体に付与する過程

(i)と液体組成物を被記録媒体に付与する過程(ii)とを有し、且つ、上記被記録媒体の表面において、該インクと該液体組成物とを互いに液体状態で接するようにして付与させることを特徴とする被記録媒体に着色部を形成する方法である。また、本発明は、上記のインクセットを用いるインクジェット記録装置であって、色材を含むインクを収容したインク収容部と、該インクを吐出させるためのインクジェットヘッドを備えた第1の記録ユニットと、液体組成物を収容した液体組成物収容部と、該液体組成物を吐出させるためのインクジェットヘッドとを備えた第2の記録ユニットとを備えていることを特徴とするインクジェット記録装置である。

【0017】また、本発明は、色材を含む少なくとも1つ以上のインクと、該インクと共に被記録媒体に付与されて該被記録媒体上に着色部を形成するのに用いられる微粒子を含む液体組成物とからなるインクセットであって、該液体組成物が、水溶性ポリマー及びこれを架橋する架橋剤のいずれか一方を含み、且つ、上記インクが、水溶性ポリマー及びこれを架橋する架橋剤の他方を含み、上記着色部の形成が、上記液体組成物と上記インクとが液体の状態で接触し、液体組成物中の微粒子表面にインク中の色材がインク中で有している分子状態と実質的に同等の分子状態を保持しつつ吸着若しくは結合してなされることを特徴とするインクセットである。

【0018】本発明者らは、前記した従来技術の課題を解決すべく鋭意検討の結果、色材を吸着する作用を有する微粒子を有する液体組成物を用い、且つ、該微粒子表面に効率的に色材を吸着若しくは結合させるために、該微粒子を溶媒中に分散させ、インクと共に液体状態で用いることにより、色材と微粒子とを液-液状態で反応させることが可能となり、その結果として、画像の濃度や彩度を信頼性よく向上させることができることを見出した。更に、これに加えて、水溶性ポリマーと、これを架橋するための架橋剤の2種類の成分を、上記液体組成物と、これと組み合わせて用いるインクとに振り分けて含有させておき、画像を形成する際に、被記録媒体の表面においてインクと液体組成物とが互いに液体状態で接す

るように構成すれば、インク及び液体組成物中の水溶性ポリマーと、これを架橋するための架橋剤とが架橋反応を起こし、この際に、水溶性ポリマーが、インク中の色材や液体組成物中の微粒子、或いは、これらの微粒子から形成される微粒子凝集物を取り込みながら、架橋剤を介して三次元的に架橋する結果、強固な皮膜が形成され、これによって、画像の濃度や彩度の向上に加え、着色部における耐擦過性や耐水性が飛躍的に向上し、優れた画像が得られることを見出して、本発明に至った。尚、本明細書において「色材と反応性を有する微粒子」或いは「色材と微粒子との反応」における「反応」とは、色材と微粒子との共有結合の他、イオンの結合、物理的・化学的吸着、吸収、付着、その他の両者の相互作用を意味するものとする。

#### 【0019】

【発明の実施の形態】次に、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。被記録媒体に着色部を形成する方法の好ましい実施態様としては、上記したインクセットを用いて、色材を含むインクを被記録媒体に付与する過程(i)、及び液体組成物を被記録媒体に付与する過程(ii)とを有し、且つ、上記被記録媒体の表面において、水溶性ポリマー若しくはこれを架橋する架橋剤を含むインクと液体組成物とを互いに液体状態で接するようにして付与する構成とすることが挙げられる。かかる実施態様を採用することによって、より一層広い色再現領域を有し、ブリードの発生が抑制され、画像の耐水性や、色の均一性にも優れ、更に、ベタ部のスジムラが少なく、より高度な耐擦過性をも備えたインクジェット記録物が安定して得られる。

【0020】更に上記目的を達成することのできる本発明のインクセットの一実施態様としては、インクが、アニオン性若しくはカチオン性の水性インクであり、且つ液体組成物が、該水性インクに対して逆極性に表面が帯電している微粒子を分散状態で含む水性の液体組成物である組み合わせのインクセット、また、被記録媒体上に着色部を形成する際に用いられた場合に、液体組成物中の微粒子が、インク中の色材の凝集を防ぎつつ該微粒子表面に色材が吸着されるように構成されているインクセットが挙げられる。更には、インク又は液体組成物に含有させる水溶性ポリマーのイオン性が、ノニオン性若しくは両性であるインクセット等が挙げられる。このような実施態様のインクセットを用いれば、より一層広い色再現領域を有し、ブリードの発生が抑制され、耐水性や、色の均一性にも優れ、更にはベタ部のスジムラが少なく、より高度な耐擦過性をも備えたインクジェット記録物が安定して得られる。また、記録に用いるインクや液体組成物自体は、上記したように、その構成が極めてシンプルであるために、高品質且つ高信頼性のインクジェット記録を容易に且つ安定して行なうことができるという効果が得られる。

#### 【0021】

【発明の実施の形態】次に、好ましい実施の形態を挙げて本発明を更に詳しく説明する。被記録媒体に着色部を形成する方法の好ましい実施態様としては、色材を含む上記のインクを被記録媒体に付与する工程(i)、及び上記の液体組成物を被記録媒体に付与する工程(ii)とを有し、且つ上記被記録媒体の表面において、インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するように付与されるように構成することが挙げられる。かかる実施態様を採用することによって、より一層広い色再現領域を有し、ブリードの抑制や色の均一性にも優れ、更に、ベタ部のスジムラが少なく、良好な耐擦過性をも備えたインクジェット記録物が安定して得られる。

【0022】本発明によって上記したような優れた効果が奏される理由は、明確でないが、本発明者らは、以下の理由によるものと考えている。先ず、本発明における記録のメカニズムについて、図13及び図14に従って説明する。尚、ここでは、インクとしてアニオン性基を有する水溶性染料(アニオン性染料)を含む水性インクを用い、これと組み合わせる液体組成物として、表面がカチオン性に帯電している微粒子が分散状態で含まれている水性の液体組成物を用いた場合について説明する。

【0023】以下に、本発明にかかる記録画像について、図13を用いて説明する。先ず、説明に先立ち、言葉の定義を行う。本発明において、「単分子状態」とは、染料や顔料等の色材が、インク中で溶解若しくは分散した状態をほぼ保っていることを指している。このとき、色材が多少の凝集を引き起こしたとしても、彩度が低下しない範囲であれば、この「単分子状態」に含まれることとする。例えば、染料の場合、単分子であることが好ましいと考えられるため、便宜上、染料以外の色材についても「単分子状態」と呼ぶこととする。

【0024】図13は、本発明にかかる記録画像の着色部Iが、主画像部IMとその周辺部ISとから成り立っている状態を模式的に示した図である。図13において、1301は被記録媒体、1302は被記録媒体の繊維間に生じる空隙を示す。また、1303は、インク中の色材1305が化学的に吸着する液体組成物中の微粒子を模式的に示したものである。図13に示したように、本発明によって得られるインクジェット記録画像では、主画像部IMは、色材1305が単分子或いは単分子に近い状態(以降「単分子状態」と略す)で均一に表面に吸着した微粒子1303と、かかる色材の単分子状態を保持した微粒子の凝集物1307とで構成されている。1309は、主画像部IM内の被記録媒体繊維近傍に存在する、微粒子同士の凝集物である。このような主画像部IMは、被記録媒体繊維に微粒子1303が物理的又は化学的に吸着する工程と、色材1305と微粒子1303とが液-液状態で吸着する工程とによって形成される。そのため、色材自体の発色特性が損なわれるこ



とが少なく、しかも、普通紙等のインクの沈み込み易い被記録媒体においても画像濃度や彩度が高く、コート紙並みの色再現範囲の広い画像の形成が可能となる。

【0025】一方、微粒子1303表面に吸着されず、インク中に残った色材1305は、被記録媒体1301に対して横方向にも深さ方向にも浸透するため、周辺部15にインクは微少な滲みを形成する。このように被記録媒体1301の表面近傍に色材が残り、且つ周辺部にインクの微少な滲みを形成させるために、シャドウ部やベダ部等のインク付与量が多い画像領域においても、白モヤや色ムラが少なく、色の均一性に優れる画像が形成される。尚、図13に示したように、被記録媒体1301がインクや液体組成物の浸透性を有するものである場合には、本態様はインク成分や液体組成物成分の被記録媒体内部への浸透は必ずしも妨げられるものではなく、ある程度の浸透を許容するものである。

【0026】更に、本発明のインクセットを用いた場合においては、被記録媒体の表面近傍に存在する微粒子凝集物1309が形成される際に、凝集物の内部に、ある程度の大きさの細孔が形成される。前述のインク中で単独に存在していた色材1305は、被記録媒体内部へとインクが浸透していく際に、この微粒子凝集物1309の細孔内部へと浸透し、細孔の入口付近や内壁に、理想的な単分子状態で吸着されるので、色材は、より多く被記録媒体の表面近傍に残留することになる。これによって、より一層優れた発色性を有する記録物を得ることが可能となる。

【0027】また、本発明のインクセットでは、インク或いは液体組成物中のいずれかに水溶性ポリマーが含まれ、該水溶性ポリマーを含んでいないインク中或いは液体組成物中のいずれかに上記水溶性ポリマーと架橋する架橋剤とが含まれているため、インクと液体組成物とが被記録媒体1301の表面に液-液状態で付与されると、水溶性ポリマーと架橋剤との架橋反応が起こる。その結果、水溶性ポリマーは、色材や微粒子、微粒子凝集物を取り込みながら、架橋剤を介して三次元的に架橋して強固な皮膜が形成される。このため、本発明のインクセットを画像形成に用いた場合は、着色部の擦過性や耐水性が飛躍的に向上するものと考えられる。

【0028】図14(1)～(4)は、本発明にかかる被記録媒体に着色部を形成する方法の一実施態様の着色部1400の概略断面図、及びその形成工程を説明する模式図である。同図において、1401は、インクと液体組成物との反応物、例えば、色材と微粒子との反応物を主として含む部分（以降「反応部」と略す）であり、図13の主画像部1Mに相当する部分である。1402は、液体組成物との反応に実質的に関与しなかったインクが、反応部1401の辺縁に流出することによって形成された部分（以降「インク流出部」と略す）であり、図13の周辺部15に相当する。かかる着色部1400

は、例えば、下記のようにして形成される。尚、図14(1)に示した1405は、被記録媒体の繊維間に生じている空隙を模式的に表したものである。下記に述べるように、本発明のインクセットを使用する本発明にかかる被記録媒体に着色部を形成する方法によれば、非常に高い画像濃度を有し、且つ彩度の高い記録物が安定して得られるが、この理由は、以下に説明するメカニズムが奏合される結果、達成されたものと考えている。

【0029】先ず、図14(1)に示したように、色材と反応性を有する微粒子1409を有する液体組成物1406が、液滴として被記録媒体1403に付与されると、図14(2)に示したように、被記録媒体表面に液体組成物の液溜り1407が形成される。該液溜り1407内で、被記録媒体1403の繊維表面の近傍の微粒子1409は、被記録媒体の繊維表面に物理的又は化学的に吸着する。この時、分散状態が不安定となって微粒子同士の凝集物1411を形成するものもあると考えられる。一方で、液溜り1407内の繊維より離れた部分では、微粒子1409は、もとの均一な分散状態を保っていると考えられる。

【0030】次いで、図14(2)に示したように、色材1404を有するインク1413が、液滴として被記録媒体1403に付与されると、先ず、インク1413と液溜り1407の界面において、インク中の色材1404は微粒子1409に化学的に吸着する（図14(3)参照）。この反応は、液同士の反応（液-液反応）であるため、図14(3)-2に示したように、色材1404は単分子状態で、微粒子1409の表面に均一に吸着すると考えられる。即ち、微粒子1409表面では、色材1404同士は凝集を起こさないか、或いは凝集しても僅かであると推測される。その結果、反応部1401の表層部には、単分子状態で色材1404が吸着された微粒子1409が多数形成される。この結果、画像の発色に最も影響を与える表面層に、色材1404が単分子状態で残存することとなるため、形成される画像は、高い画像濃度を有し、且つ彩度の高いものとなる。

【0031】更に、これらの色材1404が表面に吸着した微粒子1409は、分散状態が不安定となるため、微粒子同士で凝集するものと考えられる。ここで、形成された凝集物1415は、図14(3)-2に示したように、その内部にも単分子状態の色材1404を保持したものとなる。かかる凝集物1415の存在によって、本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法では、より高画像濃度で、且つ高彩度の記録画像の形成が可能となる。

【0032】更に、未反応の色材1404の一部は、液溜り1407内を拡散し、未反応の微粒子1409の表面に吸着する。このように、液溜り1407内部で、色材1404と微粒子1409との反応が更に進行するた

め、より高濃度で彩度の高い画像が形成される。一方、先に説明した被記録媒体 1403 の繊維表面に形成された微粒子の凝集物 1411 には、液溜り 1407 の液相が被記録媒体内への浸透を抑制する役割があると考えられる。このため、液溜り 1407 では、浸透が抑制された液体組成物中の微粒子 1409 と色材 1404 とがより多く混在することが可能となる結果、色材 1404 と微粒子 1409 との接触確率が高められ、反応が比較的均一に、且つ十分に進行する。この結果、より均一で、画像の濃度と彩度とに優れた画像の形成が可能となる。

【0033】また、図 14 (1) に示した液体組成物 1406 が被記録媒体 1403 に付与された際や、図 14 (2) に示した液体組成物の液溜り 1407 にインク 1413 が付与された際には、微粒子 1409 を分散させている分散媒が変化することによって微粒子 1409 の分散が不安定となり、色材 1404 が吸着する前に微粒子 1409 間で凝集を起こすものも存在する。ここでいう分散媒の変化とは、2 種若しくはそれ以上の異種の液体が混合したときに一般的に観察される変化、例えば、液相の pH や固形分濃度、液媒体 (溶剤) 組成、溶存イオン濃度等の物性変化を指し、液体組成物が被記録媒体やインクと接触した際にこれらの変化が、急激且つ複合的に生じて微粒子の分散安定性を破壊し、凝集物 1415 を生成するものと考えられる。これらの凝集物 1415 は、繊維間の空隙を埋める効果や、色材 1404 を吸着した微粒子 1409 を、より被記録媒体 1403 の表面近傍に残存させる効果をもたらすと推測される。

【0034】また、これら液溜り 1407 内で形成された凝集物 1415 は、被記録媒体 1403 に吸着しているものもあれば、液相内を動ける (流動性を有する) ものも存在するが、流動性を有するものは、前述した色材 1404 と微粒子 1409 との反応工程と同様に、微粒子凝集物 1415 表面に色材が単分子状態で吸着し、より大きな凝集塊を形成するが、これが発色性の向上に寄与しているものと考えられる。即ち、この大きな凝集塊は、液相が繊維に沿って浸透する際に液相と共に移動し、空隙を埋めて被記録媒体 1403 の表面を平滑化し、より均一で高濃度の画像の形成に寄与するものと考えられる。

【0035】本発明によって、従来のものと比較して非常に高濃度且つ高発色の画像が得られることは後述する結果により明らかであるが、以上、説明したように、これは、本発明のインクセットを構成するインクと液体組成物とが共に被記録媒体に付与されると、インク中の色材 1404 が、液体組成物の構成成分である微粒子 1409 若しくは微粒子凝集物 1415 に、単分子状態で吸着され、その状態で被記録媒体 1403 の表面近傍に残るためであると考えられる。更に、色材が単分子状態で吸着し、被記録媒体の表面近傍に残った微粒子は、この状態で被記録媒体の表面に定着するので、形成される画

像の耐擦過性や耐水性等の堅牢性も向上する。

【0036】尚、上記においては、液体組成物及びインクの順で、被記録媒体に付与した場合について説明したが、インクと液体組成物との液-液反応が達成されれば、インクと液体組成物との被記録媒体への付与順序は何ら限られるものでない。従って、インクを付与し、次いで液体組成物を付与する順であってもよい。

【0037】更に、図 14 (2) にも示した通り、被記録媒体に付与された液体組成物中の微粒子 1409 の少なくとも一部は、液体組成物の構成成分である液媒体の被記録媒体内部への浸透に伴って、被記録媒体 1403 内部に浸透していると考えられる。他方、図 14 (4) に明示したように、色材 1404 が、先に浸透している微粒子 1409 に、単分子状態で吸着若しくは結合することも十分に想定し得ることである。このように、被記録媒体内部において、色材 1404 が単分子状態で吸着若しくは結合している微粒子 1409 も、発色性の向上に寄与していると考えられる。更に、このような液媒体の浸透によって、インクの定着性も向上すると考えられる。

【0038】また、本発明のインクセットを用いることによって、前述の被記録媒体の表面近傍に存在する微粒子凝集物 1411 が形成される際に、凝集物の内部には、ある程度の大きさの細孔が形成される。液溜り 1407 の中で、微粒子 1409 に吸着しきれなかった色材 1404 は、被記録媒体 1403 内部へと浸透していく際に、液媒体成分と共に、細孔を通して微粒子凝集物 1411 の内部へと浸透するものもある。その際、色材 1404 は、微粒子凝集物内の細孔の入口付近や細孔内壁に吸着し、溶媒成分のみが被記録媒体 1403 内部へと浸透していくことによって、色材をより多く微粒子凝集物 1411 の表面や内部に効率よく吸着させ、被記録媒体の表面近傍に残留させることができる。更に、色材 1404 が染料の場合、微粒子凝集物 1411 の細孔直径は、色材 1404 のインク中で存在している分子サイズの 1~数倍程度であるために、細孔内部に吸着した色材 1404 は、色材同士の凝集が極めて起こり難く、理想的な単分子状態を形成することが可能となる。このことが発色性の更なる向上に大きく寄与し、より一層広い色再現範囲を有する記録物を得ることを可能とする。

【0039】また、本発明者らの検討によれば、微粒子凝集物 1411 の細孔物性は、液体組成物 1406 中に含まれる微粒子 1409 だけでなく、液体組成物やインクを構成する液媒体組成等によっても影響されることがわかり、液体組成物から微粒子凝集物を形成し、この微粒子凝集物の、ある特定の細孔半径領域における細孔容積が、被記録媒体上で形成される画像形成能と非常に相関性が高いことを見出した。

【0040】更に、本発明では、被記録媒体の表面で、液体組成物中の微粒子と、インク中の色材とを液相で反

応させることにより、例えば、上記色材がアニオン性であるときは、これとは逆極性のカチオン性微粒子表面に、極めて効率的に色材が吸着することとなる。また、本発明では、上記メカニズムと同時進行的に、下記反応メカニズムが起こると考えられる。以下、液体組成物 1 4 0 6 中に水溶性ポリマー 1 4 1 6 が含まれ、インク中には、該水溶性ポリマーの架橋剤 1 4 1 7 が含まれる形態を例にとって説明する。

【0 0 4 1】即ち、液体組成物 1 4 0 6 中に含まれる水溶性ポリマー 1 4 1 6 は、インク中に含まれる架橋剤 1 4 1 7 と、液体組成物とインクとが接触した界面近傍や、これらが混合した液溜りにおいて架橋反応が起こる。その際、水溶性ポリマー 1 4 1 6 は架橋剤 1 4 1 7 を介して三次元的に架橋し、同時に、色材 1 4 0 4 や微粒子 1 4 0 9、被記録媒体とも直接若しくは架橋剤を介して吸着・結合して強固な皮膜を形成する（図 1 4

（4）参照）。これによって、本発明のインクセットを使用して形成した着色部は、耐擦過性や耐水性が飛躍的に向上したものとなると考えられる。また、高速印刷や高精彩印刷等の目的に応じて、水溶性ポリマー及び架橋剤の種類や濃度、或いは被記録媒体への付与量等を適宜選択することによって、架橋反応の速度を適宜に制御し、この結果、着色部の滲みや異色画像境界部でのブリード等を、所望する状態にコントロールすることができる。尚、上記では液体組成物中に水溶性ポリマーを、インクに架橋剤を含んだ構成で説明したが、当然、逆の構成であっても、被記録媒体上で、それぞれを液体同士で接触させることにより同様なメカニズムで架橋反応が起こり、目的とする効果を得ることができる。

【0 0 4 2】また、本発明者らの検討によれば、先に説明したように、本発明では、被記録媒体の表面で、液体組成物中の微粒子と、インク中の色材とを液相で反応させるように構成しているため、インクをアニオン性若しくはカチオン性の水性インクとし、且つ、これと併用する液体組成物を、かかる水性インクに対して逆極性に表面が帯電している微粒子を分散状態で含む水性の液体組成物とした場合に、特に良好な結果が得られることがわかった。即ち、例えば、インク中の色材がアニオン性であるときは、液体組成物中の微粒子としてカチオン性のものを使用すれば、極めて効率的に、液体組成物中の微粒子表面に色材が吸着することとなる。これに対し、インクジェット用コート紙を用いることによって本発明と同程度の色材吸着を達成しようとする、多量のカチオン性多孔質微粒子が必要となり、基紙を覆い隠すような厚いインク受容層の形成が不可欠となる。このため、コート紙を用いた場合には、基紙の質感を損ねる結果に繋がる。かかる従来技術の場合と比較し、本発明のインク

セットを用いての画像形成では、液体組成物を構成する微粒子の量は少なくすむため、被記録媒体の質感を損ねることなく、印字部と未印字部で質感において違和感

のない良好な画像形成が可能となる。

【0 0 4 3】以上、説明したように、本発明は、前記に挙げた従来技術の（１）の技術の場合のように、色材自体の被記録媒体表面での残存量が十分でなかったり、

（２）に挙げた従来技術のように、色材の被記録媒体表面での残存量が十分であっても、色材同士を凝集させてしまったりするものではなく、微粒子表面に吸着した色材を、微粒子と共に被記録媒体表面に残すことができ、且つ、それらの色材が単分子状態を保持しているため、高発色な画像が得ることが可能となる。

【0 0 4 4】また、本発明は、微粒子を含む液体組成物と、色材を有するインクとを被記録媒体の表面に付与して画像を形成するという点において、前記した従来技術において（３）に挙げて説明した、インクに微粒子含有液体組成物を外添する方法と一見類似しているかのように見える。しかし、前記したように、本発明では、液体組成物と色材とを積極的に反応させ、液体組成物中の微粒子を色材の凝集（レーキ）を抑える手段として用いているのに対し、上記（３）で説明した従来技術では、微粒子を含む溶液の付与の目的は、被記録媒体の表面状態の改質であり全く異なる。即ち、従来技術においては、本発明の、液体組成物中の微粒子とインク中の色材との間で化学的な反応を生じさせるという思想は、何ら開示されていない。そして、そのメカニズムの差異に基づく推測される、これらの従来の記録技術にかかる記録物と、本発明によって得られる記録物との品質の差異は明白なものであり、本発明によれば、画像の濃度と彩度とに非常に優れ、しかも定着性等の画像特性にも優れた画像が得られる。

【0 0 4 5】以下に、本発明のインクセットを構成する液体組成物及びインクについて具体的に述べる。

＜水溶性ポリマー及び架橋剤＞先ず、本発明のインクセットを特徴づける水溶性ポリマー及び架橋剤について説明する。前記したように、これらの２成分は、インクセットを構成するインクと液体組成物に、それぞれ１成分ずつ振り分けられて含有される。従って、水溶性ポリマーがインク中に含有されている場合には、架橋剤は、水溶性ポリマーを含まなかった液体組成物に含まれることになる。

【0 0 4 6】本発明で使用する水溶性ポリマーと架橋剤との組み合わせは、以下の作用をもたらすための成分として、液体組成物及びインクに１成分ずつ振り分けられて含有されるが、これらの成分は、着色部を形成する際に、水溶性ポリマーと架橋剤とが被記録媒体の表面近傍にて架橋反応を起こすことにより発現するものであり、以下の作用は、単独成分のみでもたらされるものではない。

（１）色材及びこれを吸着した微粒子、微粒子凝集物、被記録媒体を相互に吸着・結合し三次元的に水溶性ポリマーが架橋して、耐擦過性に優れた強固な着色部を形成

する。

(2) ポリマーが三次元架橋されることで不溶化し、着色部が高度に耐水化される。

(3) 被記録媒体の表面近傍及び内部での色材の拡散を制御し、高速印刷時で引き起こされる異色画像境界領域のブリードや滲みを抑制する。

(4) 液体組成物とインクとに 1 成分ずつ振り分けて含有させることによって構成がシンプルになるため、高度に信頼性が確保され、保存安定性や吐出安定性に優れたものとなる。

【0047】上記作用をもたらすための水溶性ポリマー及び架橋剤の具体例を以下に列挙するが、勿論、上記作用をもたらすのもであればこれに限定されるものではない。先ず、水溶性ポリマーの例としては、具体的に以下のものが挙げられる。ノニオン性若しくは両性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアクリルアミド、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルエーテル、ポリビニルアセタール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物、ゼラチン、カゼイン等のタンパク質、グアーガム、キサンタンガム、デンプン等が挙げられる。アニオン性ポリマーとしては、例えば、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸-ハーフエステル共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、アルギン酸、ポリアクリル酸或いはこれらの塩、及び誘導体、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等が挙げられる。また、カチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリエチレンジアミン、ポリビニルアミン、ポリアミンスルホン、ポリアリルアミン、キトサン等の塩酸塩、硫酸塩及び酢酸塩等、また、別の具体例としては、ノニオン性高分子物質の一部をカチオン化した化合物でもよい。具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート 4 級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド 4 級塩との共重合体、カチオン化デンプン等が挙げられる。これらは単独で、若しくは 2 種以上を組み合わせることもできる。

【0048】尚、これら水溶性ポリマーは、上記作用を効果的に発現するために、質量分子量が 1,000~30,000 の範囲のものが好ましく用いられる。また、インク若しくは液体組成物中での含有量としては、0.1~20 質量%の範囲が上記作用と保存性や吐出安定性とのバランスの観点から好ましい。

【0049】また、上記に挙げたような水溶性ポリマーと組み合わせる架橋剤としては、水溶性ポリマーの親水

基（例えば、水酸基、カルボキシ基、アミノ基等）と反応して三次元架橋するものが好適に用いられる。具体的には、例えば、硼酸、硼酸塩（例：オルト硼酸塩、 $\text{InBO}_3$ 、 $\text{ScBO}_3$ 、 $\text{YBO}_3$ 、 $\text{LaBO}_3$ 、 $\text{Mg}_2(\text{BO}_3)_2$ 、 $\text{Co}_2(\text{BO}_3)_2$ ）、二硼酸塩（例： $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Co}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ）、メタ硼酸塩（例： $\text{LiBO}_2$ 、 $\text{Ca}(\text{BO}_2)_2$ 、 $\text{NaBO}_2$ 、 $\text{KBO}_2$ ）、四硼酸塩（例： $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ）、五硼酸塩（例： $\text{KB}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_{11} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CsB}_5\text{O}_8$ ）、アルミニウム塩（例：クロム明ばん、カリ明ばん、ポリ塩化アルミニウム）、ジルコニウム塩（例：硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、硝酸ジルコニル）、リン酸塩（例：ピロリン酸塩）、アルデヒド系（例：ホルムアルデヒド、グリオキザール、ジアセチル）、メラミン・ホルムアルデヒド（例：メチロールメラミン、アルキル化メチロールメラミン）、シクロペンタンジオン等のケトン系化合物；ビス（2-クロロエチル尿素）-2-ヒドロキシ-4,6-ジクロロ-1,3,5-トリアジン、2,4-ジクロロ-6-S-トリアジン・ナトリウム塩等の活性ハロゲン化合物；ジビニルスルホン酸、1,3-ビニルスルホニル-2-プロパノール、N,N'-エチレンビス（ビニルスルホニルアセタミド）、1,3,5-トリアクリロイル-ヘキサヒドロ-S-トリアジン等の活性ビニル化合物；ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等のN-メチロール化合物；1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート系化合物；米国特許明細書第3017280号、同第2983611号に記載されたアジリジン系化合物；米国特許明細書第3100704号に記載されるカルボキシイミド系化合物；グリセロールトリグリシジルエーテル等のエポキシ系化合物；1,6-ヘキサメチレン-N,N'-ビスエチレン尿素等のエチレンジイミノ系化合物；ムコロール酸、ムコフェノキシムコロール酸等のハロゲン化カルボキシアリド系化合物；2,3-ジヒドロキシジオキサン等のジオキサン系化合物；メチロール尿素、レゾール樹脂、ポリイソシアネート等を挙げることができる。これらは単独で、若しくは 2 種以上を組み合わせることもできる。

【0050】尚、インク若しくは液体組成物中におけるこれらの架橋剤の含有量としては、前記した作用を効果的に発現させ、同時にインクや液体組成物の保存性や吐出安定性とのバランスの観点から、0.01~10 質量%の範囲とすることが好ましい。

【0051】更に、本発明で使用する水溶性ポリマー及び架橋剤は、液体組成物やインクのイオン性、或いは、これらの構成成分である色材及び微粒子の特性、溶剤組成等に応じて相性のよいものを、上記に列挙したものの中から適宜に選択して用いることが好ましい。本発明においては、特に、上記に挙げたものの中でも、ノニオン性や両性の水溶性ポリマーであるポリビニルアルコー

ル、ポリエチレンオキサイド、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、デンプン等は、架橋剤として、硼酸、硼酸塩、アルミニウム塩、ジルコニウム塩等の無機塩や、アルデヒド系、メチロール化合物、エポキシ化合物等との組み合わせによって強固な皮膜を形成するため好ましく用いることができる。更には、架橋剤として、上記に挙げたような無機塩は、水溶性ポリマーと速やかに架橋反応を起こし、高速印刷時においてもブリードや染みの発生を抑制する効果に優れるため、好適に使用できる。

【0052】尚、これらの水溶性ポリマー及び架橋剤は、例えば、液体組成物に水溶性ポリマーを含み、インクが、色の異なる複数のインクを有するインクセットの場合、全ての色のインクに架橋剤を含めてもよいし、どれか1つ以上の色のインクに架橋剤を含めてもよい。また、逆に、液体組成物に架橋剤を含み、インクに水溶性ポリマーを含める場合においても同様である。

【0053】次に、本発明のインクセットを構成する液体組成物及びインクのその他の構成成分等について詳細に説明する。先ず、本明細書におけるカチオン性のインク若しくはアニオン性のインクの定義について述べる。インクのイオン特性について言うとき、インク自体は荷電されておらず、それ自体では中性であることは、当該技術分野においてよく知られていることである。ここでいうアニオン性のインク若しくはカチオン性のインクとは、インク中の成分、例えば、色材がアニオン性基若しくはカチオン性基を有し、インク中において、これらの基がアニオン性基又はカチオン性基として挙動するように調整されているインクを指すものである。また、アニオン性又はカチオン性の液体組成物に関しても、その意味は上記と同様である。

【0054】＜液体組成物＞先ず、本発明のインクセットを構成する液体組成物について説明する。

（微粒子凝集物）先に記録のメカニズムで述べたが、本発明の液体組成物を画像形成に用いた場合においては、含有されている特定の微粒子によって被記録媒体の表面近傍に微粒子凝集物が形成されるが、かかる凝集物の内部には、ある程度の大きさの細孔が形成される。すると、インク中で単独に存在していた色材は、被記録媒体内部へとインクが浸透していく際に、この微粒子凝集物の細孔内部へと浸透し、細孔の入口付近や内壁に、理想的な単分子状態で吸着されるので、色材は、より多く被記録媒体の表面近傍に残留することになり、これによって、より一層優れた発色性を有する記録物を得ることが可能となる。

【0055】従って、本発明の液体組成物は、画像形成の際に、微粒子凝集物内に適度な細孔が形成されるように構成することが好ましい。ここで、液体組成物中に含有される微粒子によって形成される細孔は、下記の方法

で測定することができる。即ち、少なくとも微粒子と溶媒を含む液体組成物から得られる微粒子凝集物について、下記の方法で、ある特定の細孔半径領域における細孔容積を測定し、かかる値が好適な範囲内となるように構成することによって、上記した記録のメカニズムが実行され、良好な画像形成が可能となる。これらの微粒子凝集物の物性を測定するにあたっては、先ず、測定対象である液体組成物を以下の手順で前処理する。

（1）微粒子が含有されている液体組成物を大気雰囲気下120℃で10時間乾燥して、ほぼ溶媒分を蒸発させて乾燥する。

（2）上記乾燥物を120℃から700℃まで1時間で昇温させた後、700℃で3時間焼成する。

（3）焼成後、上記焼成物を徐々に常温に戻し、焼成物を粉体化する。

ここで、上記前処理を施す理由は、乾燥によって液体組成物から微粒子凝集物を形成させ、焼成によって液体組成物中の溶媒成分を完全に除去して、凝集物の内部の細孔を空にして空隙を形成するためである。

【0056】本発明では、上記のようにして形成した微粒子凝集物の細孔の細孔半径と細孔容積の測定方法として、窒素吸着脱離法を好適に用いることができる。そして、このような方法で測定した微粒子凝集物の細孔のサイズが、細孔半径が3nm～30nmの領域における細孔容積が特定の範囲にある場合に、良好な画像形成が可能となることがわかった。この細孔のサイズ領域における細孔容積が画像形成能に対し相関性が高い理由は明確ではないが、推測するに、この細孔半径より小さい領域では、微粒子凝集物の内部への色材や溶媒成分の浸透が著しく低下し、細孔に起因した色材の吸着が少なく、実質的に発色性の向上に関与しないと考えられる。一方、この細孔半径の領域よりも大きな細孔では、色材や溶媒成分の浸透が起こり易くなる反面、細孔の入口付近や内部に吸着した色材は、細孔自体の光散乱の影響によって色材が光の吸収に関与しにくくなり、逆に発色性の低下が引き起こされると考えられる。

【0057】従って、前記したような前処理を測定対象の液体組成物に行った場合に形成される微粒子凝集物について、細孔半径が3nm～30nmの領域と、30nmを超える領域での細孔容積を測定することが、液体組成物を用いて形成した形成画像の発色性能の測定方法として効果的である。この領域における細孔物性の測定方法としては、窒素吸着脱離法による方法が最も好ましい。細孔半径と細孔容積は、上記した前処理した液体組成物試料を120℃で8時間真空脱気した後、窒素吸着脱離法よりBarrettらの方法(J. Am. Chem. Soc., Vol. 73, 373, 1951)から求めることができる。更に好ましい発色性能の測定方法は、微粒子凝集物に形成された細孔について、細孔半径が3nm～20nmの領域と、20nmを超える領域で

の細孔容積を測定することである。この範囲では、色材が染料である場合に、特に、より一層の発色性の向上が得られるため、好ましい。

【0058】（微粒子凝集物の細孔半径及び細孔容積）微粒子凝集物の細孔半径は前述の如く、色材の速やかな浸透と細孔入口付近や内壁への吸着及び細孔内部での色材の凝集を防ぐ観点から、3 nm～30 nmの範囲であることが好ましいと考えられる。また、発色性の向上に寄与するだけの色材を内部に取り込むためには、同時に、ある程度の容量が必要である。また、細孔容積が増すことで微粒子凝集物内の細孔の数も増加すると考えられ、細孔内部への色材の吸着量だけでなく、細孔の入口付近での吸着量も増加すると考えられる。

【0059】よって、これらの観点から、本発明に好適に用いられる液体組成物は、前記したような方法で微粒子凝集物内の細孔を測定した場合に、細孔半径が3 nm～30 nmの範囲における細孔容積が0.4 ml/g以上で、細孔半径が30 nmを超える領域での細孔容積が0.1 ml/g以下であるものが好ましい。即ち、本発明の液体組成物を構成する際に、微粒子凝集物内の細孔半径及び細孔容積を上記この範囲とすることによって、微粒子凝集物の細孔内部への色材や溶媒成分の浸透により、色材の吸着がより効率的になり、発色性のより一層の向上を図ることができる。

【0060】更に、より好ましい範囲としては、細孔半径が3 nm～20 nmの範囲における細孔容積が0.4 ml/g以上で、細孔半径が20 nmを超える領域での細孔容積が0.1 ml/g以下であるように本発明の液体組成物を構成することが好ましい。細孔が3 nm～20 nmの半径の範囲の細孔が多く存在することによって、発色性は更に向上し、より一層広い色再現範囲を有する画像が形成できる。液体組成物から形成される微粒子凝集物の細孔半径や細孔容積は、含まれる微粒子の化学種や形状、大きさばかりでなく、溶剤種やその他の添加物及びそれらの組成比等により変化し、これらの条件を制御することによって微粒子凝集物の形成状態をコントロールできると考えられる。

【0061】（微粒子の作用）本発明のインクセットを構成する液体組成物中に含まれる微粒子に望まれる作用としては、下記の1）及び2）等が挙げられるが、これらの作用は、1種若しくは2種以上の微粒子によって達成されてもよい。

1）インクと混合した際に、色材の本来有する発色性を損なうことなく色材を粒子表面に吸着できること。

2）インクと混合された際、或いは被記録媒体に付与された際に、分散安定性が低下して、被記録媒体の表面に残存すること。

【0062】上記した1）の作用を満たすために、微粒子が有すると好ましい性質としては、例えば、微粒子が、組み合わせ使用される色材と逆のイオン性を呈す

るものであることが挙げられる。かかる性質を有する微粒子を用いれば、色材は、微粒子表面に静電的に吸着する。例えば、インクに用いる色材がアニオン性である場合は、カチオン性の微粒子を用い、逆に、色材がカチオン性の場合は、アニオン性の微粒子を用いればよい。上記したイオン性以外の色材を吸着する要素としては、微粒子のサイズや重量、或いは表面の形状が挙げられる。例えば、表面に多数の細孔を持つ多孔質微粒子は、特有の吸着特性を示し、細孔の大きさや形状等の複数の要素によって、色材を良好に吸着できるものとなる。

【0063】前記した2）の作用は、インクや被記録媒体との相互作用によって引き起こされる。このため、各構成により達成されればよいが、例えば、微粒子の性質として、インク組成成分や被記録媒体構成成分と逆のイオン性を呈することが挙げられる。また、インク中、或いは液体組成物中に、電解質を共存させることによって微粒子の分散安定性は影響を受ける。本発明においては、前記した1）と2）の作用のいずれか一方が、インクと液体組成物とが混合された場合に瞬時に得られるように構成することが望ましい。更には、前記した1）と2）の両方の作用が、インクと液体組成物とが混合された場合に瞬時に得られるように構成することがより好ましい。

【0064】以下、本発明で使用する液体組成物の好ましい形態として、カチオン性或いはアニオン性のイオン性微粒子を含有するものに関して、それぞれ具体的に説明する。

【カチオン性液体組成物】カチオン性の液体組成物としては、例えば、カチオン性基を表面に有する微粒子と酸を含み、該微粒子が安定に分散されてなる液体組成物が挙げられる。本発明において好適なカチオン性の液体組成物としては、例えば、酸を含み、そのpHが2～7に調整されたものや、或いは、ゼータ電位が+5～+90 mVのものが挙げられる。

【0065】（pH及びゼータ電位について）ここで、液体組成物のゼータ電位について述べる。まず、ゼータ電位の基本原理について説明する。一般に、固体が液体中に分散している系において、固相の表面に遊離電荷がある場合、固相界面付近の液相には、反対電荷の荷電層が電気的中性を保つように現れる。これは、電気的二重層と呼ばれ、この電気的二重層による電位差のことをゼータ電位と呼んでいる。ゼータ電位がプラスである場合、微粒子の表面はカチオン性を示し、マイナスではアニオン性を示す。一般に、その絶対値が高いほど微粒子間に働く静電的反発力が強くなり、分散性がよいと言われる。同時に微粒子表面のイオン性が強いことが考えられる。即ち、カチオン性微粒子では、ゼータ電位が高いほどカチオン性が強く、インク中のアニオン性化合物を引き付ける力が強いと言える。

【0066】更に、本発明者らは、画像形成に用いる液

体組成物のゼータ電位と、形成される画像の画質との関係について鋭意検討した結果、ゼータ電位が $+5 \sim +90 \text{ mV}$ の範囲にある液体組成物を用いた場合には、被記録媒体上に形成してなる着色部が、特に優れた発色特性を呈することを見出した。その理由は定かではないが、おそらく、微粒子のカチオン性が適度であるために、急速なアニオン性化合物（アニオン性色材）の凝集が起こらずにアニオン性化合物が微粒子表面に薄く均一に吸着するので、色材が巨大なレーキを形成しにくく、その結果、色材本来の発色特性がより良好な状態で発現されるものと考えられる。更に、本発明のカチオン性の液体組成物では、アニオン性化合物を微粒子表面に吸着した後も、微粒子が弱いカチオン性を呈しつつ分散不安定状態となることで、微粒子が凝集しながら、被記録媒体中に存在するアニオン性のセルロース繊維等の表面に容易に吸着して、被記録媒体の表面近傍に残り易くなっていると考えられる。

【0067】この結果、以下に挙げる優れた効果が得られるものと考えられる。即ち、本発明のインクセットを使用することによって、インクジェット用コート紙並みの優れた発色特性と、シャドウ部やベタ部等のインク付与量が多い画像領域において、白モヤや色ムラが少なく、色の均一性に優れたものとなる。また、コート紙と比べて極めて効率よく微粒子表面に、色材等のアニオン性化合物が吸着し発色するために、カチオン性微粒子の付与量も少なくできるので、とりわけ普通紙に印字した場合には、紙の風合いを損なうことがなく、印字部の耐擦過性にも優れる良好な画像が得られる。より好ましいゼータ電位の範囲としては、例えば、ゼータ電位が $+10 \sim +85 \text{ mV}$ の範囲にあるカチオン性微粒子を含む液体組成物を使用した場合には、ベタ印字した際にドット間の境界が目立ち難くなり、ヘッドスキャンによるスジムラのより一層の低減を達成することができる。更に、ゼータ電位が $+15 \sim +65 \text{ mV}$ の範囲にあるカチオン性微粒子を含む液体組成物を使用すると、紙種に因らず、極めて優れた発色性を有する画像を得ることが可能となる。

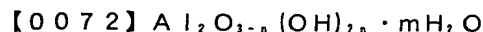
【0068】本発明で使用するカチオン性の液体組成物のpHは、保存安定性とアニオン性化合物の吸着性の観点から、 $25^\circ\text{C}$ 付近で $2 \sim 7$ の範囲にあることが好ましい。このpHの範囲内においては、アニオン性のインクと混合した際に、アニオン性化合物の安定性を著しく低下させることがないため、アニオン性化合物同士の強い凝集を引き起こすことがなく、記録画像の彩度が下がったり、くすんだ画像となることを有効に防止することができる。また、上記範囲内であるとカチオン性微粒子の分散状態も良好であるので、液体組成物の保存安定性や記録ヘッドからの吐出安定性を良好に維持することができる。更には、インクと混合した際に、アニオン性物質がカチオン性微粒子表面に十分に吸着されるので、被記

録媒体内部への色材の過度の浸透が抑えられ、優れた発色性のインクジェット記録物を得られる。より好ましいpHの範囲としては、pHが $3 \sim 6$ であり、この範囲では、長期保存による記録ヘッドの腐食を極めて有効に防止できると共に、印字部の耐擦過性もより一層向上する。

【0069】（カチオン性微粒子）次に、本発明で使用するカチオン性の液体組成物を構成する成分について述べる。第1の成分として挙げられるカチオン性の微粒子は、前記した作用効果を達成するために、液体組成物中に分散された状態において、微粒子自体の表面がカチオン性を呈することを要する。表面をカチオン性とすることによって、アニオン性のインクと混合した際に、アニオン性の色材が粒子表面に速やかに吸着し、色材の被記録媒体内部への過度の浸透が抑えられるので、十分な画像濃度のインクジェット記録物を得られる。これに対し、微粒子表面がカチオン性でなく、且つ液体組成物の中で、水溶性のカチオン性化合物と別々に存在しているような場合には、カチオン性化合物を中心に色材が凝集を起こし、色材自体の発色特性を損なうために、インクジェット用コート紙並みの発色性を達成することは困難となる。そのため、本発明で使用する液体組成物に用いられる微粒子は、その表面がカチオン性である必要があるが、本質的にカチオン性である微粒子は勿論のこと、本来は静電的にアニオン性或いは中性である微粒子であっても、処理によって表面がカチオン化された微粒子であれば、本発明で使用する液体組成物の構成材料として好適に用いることができる。

【0070】本発明で好適に用いられるカチオン性微粒子としては、被記録媒体上で形成されるこれらの微粒子による凝集物に細孔が形成されるものであれば本発明の目的を十分に達成できるので、特に微粒子の材料種に限定はない。一例として具体例を挙げるとすれば、例えば、カチオン化した、シリカ、アルミナ、アルミナ水和物、チタニア、ジルコニア、ポリア、シリカポリア、セリア、マグネシア、シリカマグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、ハイドロタルサイト等や、これらの複合微粒子や有機微粒子、無機有機複合微粒子等が挙げられる。そして、本発明で使用する液体組成物においては、これらの中から単独で、或いは二種以上混合して使用することができる。

【0071】上記した中でもアルミナ水和物からなる微粒子は、特に、粒子表面が正電荷を有しているため好ましく、更に、X線回折法でベーマイト構造を示すアルミナ水和物を用いれば、優れた発色性や色の均一性、保存安定性等の点で好ましい。アルミナ水和物は、下記の一般式により定義される。



但し、上記式中、 $n$ は $0 \sim 3$ の整数の一つを表し、 $m$ は $0 \sim 10$ 、好ましくは $0 \sim 5$ の値を有する。 $m\text{H}_2\text{O}$ の



表現は、多くの場合に結晶格子の形成に関与しない脱離可能な水相を表すものであり、そのために、 $m$ は、整数でない値をとることもできる。但し、 $m$ と $n$ は同時に0とはならない。

【0073】一般に、ペーマイト構造を示すアルミナ水和物の結晶は、その(020)面が巨大平面を形成する層状化合物であり、X線回折図形に特有の回折ピークを示す。完全ペーマイトの他に、擬ペーマイトと称する、過剰な水を(020)面の層間に含んだ構造をとることもできる。この擬ペーマイトのX線回折図形は、完全ペーマイトよりもブロードな回折ピークを示す。

【0074】ペーマイトと擬ペーマイトは明確に区別のできるものではないので、本発明では特に断わらない限り、両者を含めてペーマイト構造を示すアルミナ水和物(以下、単にアルミナ水和物)という。(020)面が面間隔及び(020)の結晶厚さは、回折角度 $2\theta$ が $14\sim 15^\circ$ に現れるピークを測定して、ピークの回折角度 $2\theta$ と半値幅 $B$ から、面間隔は、ブラッグ(Bragg)の式で、結晶厚さはシェラー(Scherrer)の式を用いて求めることができる。(020)の面間隔は、アルミナ水和物の親水性・疎水性の目安として用いることができる。本発明で用いるアルミナ水和物の製造方法としては、特に限定されないが、ペーマイト構造をもつアルミナ水和物を製造できる方法であれば、例えば、アルミニウムアルコキシドの加水分解や、アルミン酸ナトリウムの加水分解等の公知の方法で製造することができる。

【0075】特開昭56-120508号公報に開示されているように、X線回折的に無定形のアルミナ水和物を、水の存在下で $50^\circ\text{C}$ 以上で加熱処理することによってペーマイト構造に変えて用いることができる。特に好ましく用いることができる方法は、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して酸を添加して加水分解・解膠を行うことによってアルミナ水和物を得る方法である。ここで、長鎖のアルミニウムアルコキシドとは、例えば、炭素数が5以上のアルコキシドであり、更に炭素数 $12\sim 22$ のアルコキシドを用いると、後述するように製造工程におけるアルコール分の除去及びアルミナ水和物の形状制御が容易になるため好ましい。

【0076】上記において、長鎖のアルミニウムアルコキシドに対して添加する酸としては、有機酸及び無機酸の中から1種又は2種以上を自由に選択して用いることができるが、加水分解の反応効率及び得られたアルミナ水和物の形状制御や分散性の点で、硝酸を用いることが最も好ましい。この工程の後に、水熱合成等を行って粒子径を制御することも可能である。硝酸を含むアルミナ水和物の分散液を用いて水熱合成を行うと、水溶液中の硝酸がアルミナ水和物表面に硝酸根として取り込まれ、該水和物の水分散性を向上させることができる。また、水熱合成の後、アルミナ水和物スラリーに適宜酸を加え

pH調整し、濃縮することで、少量の酸濃度で極めて安定な高固形分濃度のアルミナ水和物スラリーを調製することができる。こうしたスラリーを用いた場合は後述する酸を別途外添する必要はなく、アルミナ水和物微粒子の分散安定性に優れた液体組成物を作製することができる。

【0077】上記した長鎖のアルミニウムアルコキシドの加水分解によるアルミナ水和物の方法は、アルミナヒドロゲルやカチオン性アルミナを製造する方法と比較して、各種イオン等の不純物が混入し難いという利点がある。更に、長鎖のアルミニウムアルコキシドは、加水分解後の長鎖のアルコールが、例えば、アルミニウムイソプロキシド等の短鎖のアルコキシドを用いる場合と比較して、アルミナ水和物の脱アルコールを完全に行うことができるという利点もある。上記した方法においては、加水分解の開始時の溶液のpHを6未満に設定することが好ましい。pHが8を超えると、最終的に得られるアルミナ水和物が結晶質になるので、好ましくない。

【0078】また、本発明で用いられるアルミナ水和物としては、X線回折法でペーマイト構造を示すものであれば、二酸化チタン等の金属酸化物が含有されたアルミナ水和物を用いることもできる。二酸化チタン等の金属酸化物の含有比率は、アルミナ水和物の0.01~1.00重量%であれば光学濃度が高くなるので好ましく、より好ましくは0.13~1.00重量%であり、このようなものを使用すれば、色材の吸着速度が速くなって、滲みやビーディングが発生し難くなる。更に、前記二酸化チタンはチタンの価数が+4価であることが必要である。二酸化チタンの含有量は硝酸に融解してICP法で調べることができる。また、アルミナ水和物中の二酸化チタンの分布とチタンの価数はESCAを用いて分析することができる。

【0079】例えば、アルミナ水和物の表面をアルゴンイオンで100秒及び500秒エッチングして、チタンの含有量の変化を調べることができる。二酸化チタンは、チタンの価数が+4価よりも小さくなると、二酸化チタンが触媒として働くようになって、得られる印字物の耐候性が低下したり、印字部の黄変が起り易くなることがある。

【0080】二酸化チタンの含有はアルミナ水和物の表面近傍だけでもよく、内部まで含有していてもよい。また、含有量が表面から内部にかけて変化していてもよい。表面のごく近傍にのみ二酸化チタンが含有されると、アルミナ水和物の電気的特性が維持され易いので、更に好ましい。

【0081】二酸化チタンを含有したアルミナ水和物を製造する方法としては、例えば、学会出版センター刊「表面の科学」第327頁(田丸謙二編、1985年)に記載されているような、アルミニウムアルコキシドとチタンアルコキシドの混合液を加水分解して、製造する



方法が好ましい。その他の方法としては、前記アルミニウムアルコキシドとチタンアルコキシドとの混合液を加水分解するときに、結晶成長の核としてアルミナ水和物を添加して製造することもできる。

【0082】二酸化チタンの代わりに、シリカ、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、亜鉛、硼素、ゲルマニウム、錫、鉛、ジルコニウム、インジウム、燐、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、及びルテニウム等の酸化物を含有させたものを用いることもできる。例えば、シリカを含有したアルミナ水和物は印字部の耐擦過性の向上に効果がある。

【0083】本発明で使用する液体組成物の製造に好適に用いられるアルミナ水和物としては、その(020)面の面間隔が0.614nm~0.626nmの範囲のものが好適に用いられる。この範囲内では液体組成物中のアルミナ水和物粒子の分散安定性が良好で、保存安定性や吐出安定性に優れた液体組成物が得られる。この理由は定かではないが、(020)面の面間隔が上記範囲内にあるものは、アルミナ水和物の疎水性及び親水性の量比率が適度な範囲であるため、液体組成物中で粒子同士の適度な反発による分散安定や、吐出口内部での濡れ性のバランスが適度であることにより、液体組成物の吐出安定性が良好になるものと推測している。

【0084】また、本発明で使用するアルミナ水和物としては、その(020)面の結晶厚さが4.0~10.0nmの範囲のものが好ましい。この範囲内であると、透明性や色材の吸着性に優れるからである。本発明者らの知見によれば、(020)面の面間隔と(020)面の結晶厚さは相関があるので、(020)面の面間隔が上記範囲内であれば、(020)面の結晶厚さを4.0~10.0nmの範囲に調整することができる。

【0085】更に、上記アルミナ水和物や金属アルミニウム、アルミニウム塩等をか焼等の熱処理することにより生成されるアルミナ(酸化アルミニウム)も同様に正電荷をもつため、本発明に好適に用いられる。アルミナとしては $\alpha$ 型、 $\gamma$ 型、更に $\delta$ 、 $\chi$ 、 $\eta$ 、 $\rho$ 、 $\beta$ 型等の結晶状態を持つものがあり、表面がカチオン性に保たれた形で、水中にて安定的に分散するものであればいずれも用いることができる。中でも $\gamma$ 型は表面が活性で、色材の吸着力が高く、比較的微粒化された安定な微粒分散体も形成し易いため、発色性や保存性、吐出安定性等に優れ、好適に用いることができる。

【0086】また、本発明で使用する上記したようなカチオン性微粒子は、印字後の発色性、色の均一性及び保存安定性等の観点から、動的光散乱方式により測定される平均粒子直径が0.005~1 $\mu$ mの範囲のものが好適に用いられる。この範囲内では、被記録媒体内部への過度の浸透を有効に防ぐことができ、発色性や色の均一性の低下を抑えることができる。また、カチオン性微粒

子が液体組成物中で沈降することも抑えられ、液体組成物の保存安定性の低下も有効に防止することができる。より好ましくは、平均粒子直径が0.01~0.8 $\mu$ mの範囲内のものであり、このような微粒子を用いれば、被記録媒体に印字した後の画像の耐擦過性や質感が特に好ましいものとなる。更に好ましくは、平均粒子直径が0.03~0.3 $\mu$ mの範囲内のものであり、このような微粒子は被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔が、目的とする細孔半径領域において効果的に形成し易いため好ましい。

【0087】(カチオン性微粒子の細孔物性・形状)また、本発明で使用する上記したようなカチオン性微粒子は、被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔を効率的に形成すると同時に、微粒子自体の表面に色材を効率よく吸着させるうえにおいて、上記窒素吸着脱離法における微粒子の極大細孔半径が2nm~12nmで、全細孔容積が0.3ml/g以上であるものが好ましい。より好ましくは、微粒子の極大細孔半径が3nm~10nmで、全細孔容積が0.3ml/g以上であるものが、被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔が、目的とする細孔半径領域において効果的に形成され易いため好ましい。

【0088】本発明で使用する上記微粒子は、そのBET比表面積が70~300m<sup>2</sup>/gの範囲内であると、微粒子表面への色材の吸着点が十分に存在することによって、単分子状態で色材をより効果的に被記録媒体の表面近傍に残し易くなり、発色性の向上に寄与できるので、好ましい。

【0089】また、本発明で使用する微粒子の形状は、微粒子をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作製し、透過型電子顕微鏡で観察して求めることができる。本発明においては、被記録媒体上で微粒子凝集物を形成させる際に凝集物内に細孔を形成させる点で、微粒子形状が針状や平板形状、若しくは球状の1次粒子が、ある方向性を持って繋がった二次粒子を形成している棒状やネckレス状等の非球形状のものを好適に用いることができる。

【0090】本発明者らの知見によれば、平板状の形状の方が針状や毛状束(繊毛状)よりも水への分散性がよく、微粒子凝集物を形成した場合に、微粒子の配向がランダムになるために細孔容積が大きくなるので、より好ましい。ここで毛状束形状とは、針状の微粒子が側面同士を接して髪の毛の束のように集まった状態をいう。特に、本発明で好ましく用いることができるアルミナ水和物の中でも、擬ペーマイトには、前記文献(Roczek J., et al; Applied Catalysis, 74巻, 29~36頁, 1991年)に記載されたように、繊毛状とそれ以外の形状があることが一般に知られている。

【0091】平板形状の粒子のアスペクト比は、特公平5-16015号公報に定義されている方法で求めるこ

とができる。アスペクト比は、粒子の厚さに対する直径の比で示される。ここで直径とは、アルミナ水和物を、顕微鏡又は電子顕微鏡で観察したときの粒子の投影面積と等しい面積を有する円の直径を示すものとする。縦横比はアスペクト比と同じように観察して、平板面の最小値を示す直径と最大値を示す直径の比で表わされる。また、毛状束形状の場合には、アスペクト比を求める方法は、毛状束を形成する個々の針状のアルミナ水和物粒子を円柱として、上下の円の直径と長さをそれぞれ求めて、その比をとって求めることができる。最も好ましいアルミナ水和物の形状は、平板状では平均アスペクト比が3～10の範囲で、毛状束では平均アスペクト比が3～10の範囲が好ましい。平均アスペクト比が上記範囲内であれば、微粒子凝集物を形成したときに、粒子間に隙間が形成され易いため多孔質構造を容易に形成することができる。

【0092】本発明で使用する液体組成物における上記したようなカチオン性微粒子の含有量としては、使用する物質の種類により、最適な範囲を適宜決定すればよいが、質量基準で0.1～40%の範囲が本発明の目的を達成するうえで好適な範囲であり、より好ましくは1～30%、更には3～15%の範囲が好適である。このような範囲内では、紙種に因らず、優れた発色の画像を安定に得ることができ、また液体組成物の保存安定性や吐出安定性にも特に優れている。

【0093】(酸)先に述べたように、本発明で使用する液体組成物は、酸を含み、pHが2～7に調整されたものであることが好ましいが、この第2の成分である酸は、カチオン性微粒子表面をイオン化し、表面電位を高めることにより、液中での微粒子の分散安定性を向上させると共に、インク中のアニオン性化合物(アニオン性色材)の吸着性向上や、液体組成物の粘度調整の役割を果たす。本発明に好適に用いられる酸は、使用するカチオン性微粒子と組み合わせて、所望のpHやゼータ電位或いは微粒子分散性等の物性が得られるものであれば特に限定はなく、下記に挙げる無機酸や有機酸等から自由に選択して使用することができる。

【0094】具体的には、無機酸としては、例えば、塩酸、硫酸、亜硫酸、硝酸、亜硝酸、炭酸、硼酸、及び炭酸等が挙げられ、有機酸としては、例えば、下記に挙げるようなカルボン酸やスルホン酸、アミノ酸等が挙げられる。

【0095】カルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、フルオロ酢酸、トリメチル酢酸、メトキシ酢酸、メルカプト酢酸、グリコール酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、シクロヘキサカルボン酸、フェニル酢酸、安息香酸、o-トルイル酸、m-トルイ

ル酸、p-トルイル酸、o-クロロ安息香酸、m-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ブロモ安息香酸、m-ブロモ安息香酸、p-ブロモ安息香酸、o-ニトロ安息香酸、m-ニトロ安息香酸、p-ニトロ安息香酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、酒石酸、マレイン酸、フマル酸、クエン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、サリチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、o-メトキシ安息香酸、m-メトキシ安息香酸、及びp-メトキシ安息香酸等が挙げられる。

【0096】また、スルホン酸としては、例えば、ベンゼンスルホン酸、メチルベンゼンスルホン酸、エチルベンゼンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2,4-ジメチルベンゼンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、1-スルホナフタレン、2-スルホナフタレン、ヘキサンスルホン酸、オクタンスルホン酸、及びドデカンスルホン酸等が挙げられる。

【0097】また、アミノ酸としては、グリシン、アラニン、バリン、 $\alpha$ -アミノ酪酸、 $\gamma$ -アミノ酪酸、 $\beta$ -アラニン、タウリン、セリン、 $\epsilon$ -アミノ-n-カプロン酸、ロイシン、ノルロイシン、フェニルアラニン等が挙げられる。

【0098】そして、本発明で使用する液体組成物においては、これらを1種又は2種以上混合して使用することができる。これらの中でも、使用する酸の水中での一次解離定数pKaが5以下のものは、カチオン性微粒子の分散安定性やアニオン性化合物の吸着性に特に優れるため、特に好適に用いることができる。このようなものとしては、具体的には、塩酸、硝酸、硫酸、炭酸、酢酸、ギ酸、シュウ酸、乳酸、クエン酸、マレイン酸、及びマロン酸等が挙げられる。

【0099】本発明で使用する液体組成物では、液体組成物におけるカチオン性微粒子(A)と酸(B)の混合比率を、重量基準でA:B=200:1～5:1、より好ましくは150:1～8:1の範囲となるようにすることが、カチオン性微粒子の分散安定性の向上、及びアニオン性化合物の微粒子表面への吸着性の向上を図るうえで好ましい。

【0100】(他の構成成分)次に、カチオン性の液体組成物を構成するその他の成分について具体的に説明する。本発明で使用するカチオン性の液体組成物は、上記したカチオン性微粒子を必須の成分とし、好ましくは上記したような酸を含み、その他に、通常は液媒体として水を含むが、更に、液媒体として水溶性有機溶剤及びその他の添加剤を含んでいてもよい。

【0101】この際に使用する水溶性有機溶剤としては、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒド

ロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が挙げられる。上記水溶性有機溶剤の含有量については特に制限はないが、例えば、液体組成物全重量の5~60%、更には5~40%が好適な範囲である。

【0102】また、本発明で使用する液体組成物には、更にこの他、必要に応じて、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤及び蒸発促進剤、水溶性カチオン性化合物やバインダー樹脂等の添加剤を適宜に配合しても構わない。界面活性剤の選択は、液体組成物の被記録媒体への浸透性を調整するうえで特に重要である。水溶性カチオン性化合物は、液体組成物のカチオン性の更なる付与等を目的に、本発明の作用効果を阻害しない範囲において自由に選択し、添加できる。

【0103】バインダー樹脂は、カチオン性微粒子の更なる耐擦過性の向上等の目的で、被記録媒体の質感や液体組成物の保存安定性や吐出安定性を損ねない範囲において併用することができ、例えば、水溶性ポリマーやエマルジョン、ラテックス等から自由に選択し、使用することができる。

【0104】(液体組成物の表面張力) 本発明で使用する液体組成物は、無色或いは白色であることがより好ましいが、被記録媒体の色に合わせて調色してもよい。更に、以上のような液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、表面張力を10~60mN/m (dyn/cm)、より好ましくは10~40mN/m (dyn/cm) とし、粘度を1~30mPa・s (cP) としたものである。

【0105】[アニオン性液体組成物] 次に、本発明で使用するアニオン性の液体組成物について説明する。アニオン性の液体組成物は、アニオン性基を表面に有する微粒子を必須の構成成分とし、該微粒子が安定に分散していることを特徴とするが、更には塩基を含み、pHが7~12に調整されているものや、ゼータ電位が-5~-90mVであるものが好ましい。

【0106】(pH及びゼータ電位について) 本発明者らが鋭意検討した結果、液体組成物のゼータ電位が-5

~-90mVの範囲にあるものは、インク中のカチオン性化合物(例えば、カチオン性色材)がアニオン性微粒子の表面に特に効率よく吸着し、被記録媒体上において特に優れた発色特性を呈することを見出した。その理由は定かではないが、おそらく先に説明したカチオン性液体組成物の場合と同様に、微粒子のアニオン性が適度であるために、インク中のカチオン性化合物の急速な凝集が起こらずに、微粒子表面に薄く均一に吸着することで色材が巨大なレーキを形成せず、色材本来の発色特性がよりよく発現されるものと考えられる。更に、本発明で使用するアニオン性の液体組成物においては、カチオン性化合物を、アニオン性微粒子表面に吸着した後に分散不安定となり、被記録媒体上で溶媒成分が浸透する際の濃度変化で微粒子同士が凝集して表面近傍に残り易くなるものと考えられる。

【0107】この結果、以下に挙げる優れた効果が得られるものと考えられる。即ち、インクジェット用コート紙並みの優れた発色特性とシャドウ部やベタ部等のインク付与量が多い画像領域において、白モヤや色ムラが少なく色の均一性に優れる。また、コート紙と比べて極めて効率よく微粒子表面にカチオン性化合物が吸着し、発色するために、アニオン性微粒子の付与量も少なくでき、とりわけ普通紙に印字した場合には、紙の風合いが保たれ、印字部の耐擦過性もよくなる。より好ましいゼータ電位の範囲としては、例えば、ゼータ電位が-10~-85mVの範囲にあるアニオン性微粒子を含む液体組成物を使用した場合には、ベタ印字した際にドット間の境界が目立ち難くなり、ヘッドスキャンによるスジムラのより一層の低減を達成することができ、更には、ゼータ電位が-15~-65mVの範囲にあるアニオン性微粒子を含む液体組成物を使用すると、紙種に因らず、極めて優れた発色性を有する画像を得ることが可能となる。

【0108】本発明で使用するアニオン性の液体組成物のpHは、保存安定性とカチオン性化合物の吸着性の観点から、25℃付近で7~12の範囲であることが好ましい。このpH範囲内においては、カチオン性のインクと混合した際に、カチオン性化合物の安定性を著しく低下させることがないため、カチオン性化合物同士の強い凝集を引き起こすことがなく、記録画像の彩度が下がったり、くすんだ画像となることを有効に防止することができる。また、上記のような範囲内にあれば、アニオン性微粒子の分散性も良好であるため、液体組成物の保存安定性や記録ヘッドからの吐出安定性を良好に維持することができる。更には、インクと混合した際に、カチオン性物質がアニオン性微粒子表面に十分に吸着され、被記録媒体の内部への色材の過度の浸透を抑えるため、優れた発色性のインクジェット記録物を得られる。より好ましい液体組成物のpHの範囲は、8~11であり、pHがこの範囲内であれば、長期保存による記録ヘッドの

腐食を極めて有効に防止できると共に、印字部の耐擦過性もより一層向上する。

【0109】（アニオン性微粒子）次に、本発明で使用するアニオン性の液体組成物を構成する成分について述べる。第1の成分として挙げられるアニオン性の微粒子は、上記した作用効果を達成するために、液体組成物中に分散された状態において粒子自体の表面がアニオン性を呈するものであることが好ましい。表面をアニオン性とすることによってカチオン性のインクと混合した際に、カチオン性の色材を粒子表面に吸着でき、色材が被記録媒体内部へ過度に浸透することが抑えられるので、十分な画像濃度のインクジェット記録物を得ることができる。これに対し、微粒子表面がアニオン性でなく、且つ液体組成物の中で、水溶性のアニオン性化合物と別々に存在している場合には、アニオン性化合物を中心に色材が凝集を起こし、色材自体の発色特性を損なうために、インクジェット用コート紙並みの発色性を達成することが困難となる。そのため本発明で使用する液体組成物で用いる微粒子は、表面がアニオン性に帯電していることが必要であるが、本質的にアニオン性である微粒子は勿論のこと、本来は静電的にカチオン性か中性の微粒子であっても、処理によって表面がアニオン化された微粒子であれば用いることができる。

【0110】本発明で好適に用いられるアニオン性微粒子は、被記録媒体上で形成されるこれらの微粒子による凝集物に細孔が形成されるものであれば、本発明の目的を達成するのに十分であるために、特に微粒子の材料種に限定はない。一例として、具体例を挙げるとすれば、例えば、アニオン化した、シリカ、チタニア、ジルコニア、ボリア、シリカボリア、セリア、マグネシア、シカマグネシア、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、及び酸化亜鉛等やこれらの複合微粒子や有機微粒子、無機有機複合微粒子等が挙げられる。そして、本発明で使用する液体組成物においては、これらを1種又は2種以上混合して使用することができる。

【0111】また、本発明で使用するアニオン性微粒子は、先に説明したカチオン性微粒子の場合と同様に、印字後のインクの発色性、色の均一性及び保存安定性の観点から、動的光散乱方式により測定される平均粒子直径が0.005~1 $\mu$ mの範囲のものが好適である。より好ましくは、平均粒子直径が0.01~0.8 $\mu$ mの範囲内のものであり、このような微粒子を用いれば、被記録媒体に印字した後の記録物の耐擦過性や質感が特に好ましいものとなる。更に好ましくは、平均粒子直径が0.03~0.3 $\mu$ mの範囲内のものであり、このような微粒子は、被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔が、目的とする細孔半径領域において効果的に形成し易いため好ましい。

【0112】（アニオン性微粒子の細孔物性・形状）また、本発明で使用する上記したようなアニオン性微粒子

は、被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔を効率的に形成すると同時に、微粒子自体の表面に色材を効率よく吸着させるうえにおいて、前記窒素吸着脱離法における微粒子の極大細孔半径が2nm~12nmで、全細孔容積が0.3ml/g以上であるものが好ましい。より好ましくは、微粒子の極大細孔半径が3nm~10nmで、全細孔容積が0.3ml/g以上であるものが被記録媒体上で形成される微粒子凝集物の細孔が、目的とする細孔半径領域において効果的に形成され易いため好ましい。

【0113】本発明で使用する微粒子のBET比表面積は、70~300m<sup>2</sup>/gの範囲内であると、微粒子表面への色材の吸着点が十分に存在することになり、単分子状態で色材をより効果的に被記録媒体の表面近傍に残し易くなるので、発色性の向上に寄与できる。

【0114】また、本発明で使用する微粒子の形状は、微粒子をイオン交換水に分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作製し、透過型電子顕微鏡で観察して求めることができる。本発明においては被記録媒体上で微粒子凝集物を形成させる際に凝集物内に細孔を形成させる点で、微粒子形状が針状や平板形状、若しくは球状の1次粒子がある方向性を持って繋がった二次粒子を形成している棒状やネックレス状等の非球形状のものを好適に用いることができる。本発明者らの知見によれば、平板状の形状の方が針状よりも水への分散性がよく、微粒子凝集物を形成した場合に微粒子の配向がランダムになるために細孔容積が大きくなるのでより好ましい。

【0115】上記したようなアニオン性微粒子の液体組成物中の含有量としては、使用する物質の種類により、最適な範囲を適宜に決定すればよいが、重量基準で0.1~40重量%の範囲とすることが本発明の目的を達成する上で好適な範囲であり、より好ましくは1~30重量%、更には3~15重量%の範囲が好適である。このような範囲内では、紙種に因らず、優れた発色の画像を安定に得ることができ、また液体組成物の保存安定性や吐出安定性にも特に優れている。

【0116】（塩基）先に述べたように、本発明で使用するアニオン性の液体組成物は、塩基を含み、pHが7~12に調整されたものであることが好ましいが、この第2の成分である塩基は、アニオン性微粒子表面をイオン化し、表面電位を高めることにより液中での分散安定性を向上させると共に、インク中のカチオン性化合物（カチオン性色材）の吸着性向上や液体組成物の粘度調整の役割を果たす。本発明に好適に用いられる塩基は、使用するアニオン性微粒子と組み合わせた場合に、所望のpH、ゼータ電位及び微粒子分散性等の物性が得られるものであれば特に限定はなく、下記に挙げるような無機化合物や有機化合物等から自由に選択して、使用することができる。

【0117】具体的には、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、アンモニア、酢酸ナトリウム、酢酸アンモニウム、モルホリン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチルモノエタノールアミン、ノルマルブチルモノエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、ノルマルブチルジエタノールアミン、ジノルマルブチルエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミンを用いることができる。これらの中でも特に、塩基の水中での一次解離定数  $p.k.b$  が 5 以下の塩基は、アニオン性微粒子の分散安定性やカチオン性化合物（カチオン性色材）の吸着性に特に優れるため、好適に用いられる。

【0118】本発明で使用する液体組成物中でのアニオン性微粒子（A）と塩基（B）の混合比率は、重量基準で  $A : B = 200 : 1 \sim 5 : 1$ 、より好ましくは  $150 : 1 \sim 8 : 1$  の範囲であれば、アニオン性微粒子の分散安定性や、該微粒子表面へのカチオン性化合物の吸着性に優れるため好ましい。

【0119】（他の構成成分）次に、アニオン性の液体組成物を構成するその他の成分について具体的に説明する。本発明で使用するアニオン性の液体組成物は、上記したアニオン性微粒子を必須の成分とし、好ましくは上記したような塩基を含み、その他に、通常は液媒体として水を含むが、更に水溶性有機溶剤及びその他の添加剤、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、水溶性アニオン性化合物やバインダー樹脂等の添加剤を適宜配合してもかまわない。

【0120】（液体組成物の表面張力）本発明で使用するアニオン性の液体組成物は、無色或いは白色であるのがより好ましいが、被記録媒体の色に合わせて調色してもよい。更に以上のような液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、表面張力を  $10 \sim 60 \text{ mN/m}$  ( $\text{dyn/cm}$ )、より好ましくは  $10 \sim 40 \text{ mN/m}$  ( $\text{dyn/cm}$ ) とし、粘度を  $1 \sim 30 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $\text{cP}$ ) としたものである。

【0121】（液体組成物の製造方法）前記微粒子を含む本発明で使用する液体組成物の製造方法としては、一般に分散に用いられている方法等の中から選択して用いることができる。具体的には、液体組成物中の微粒子の平均粒子径や粒度分布を上記範囲にするために、ロールミル、サンドミル、ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、超高压乳化機（例えば商品名ナノマイザー等）等の分散機を用いて分散処理や、遠心分離や限外濾過等による分級処理等が好適に用いられ、これらの処理手段によって液体組成物中の微粒子の分散粒子径を揃えることができる。

## 【0122】＜水性インク＞

【アニオン性インク】次に、先に説明した本発明で使用するカチオン性の液体組成物と組み合わせて本発明のインクセットを構成する際に使用する、水性のアニオン性インクについて説明する。ここでいうインクセットとは、例えば、前記したカチオン性の液体組成物と、アニオン性物質（アニオン性色材）を含有する少なくとも 1 種類以上のアニオン性インクとの組み合わせをいう。また、このインクセットから本発明で使用する液体組成物を除いた、少なくとも 1 種類のインクの組み合わせをインクサブセットと呼ぶ。本発明で使用するアニオン性インクは、色材として、アニオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、或いは色材として顔料を用いる場合には、アニオン性化合物を併用させたもの（これも本発明ではアニオン性色材という）を用いることが好ましい。本発明で使用される上記のようなアニオン性インクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれて構成される。以下、これらのインクの各構成成分について説明する。

【0123】（水溶性染料）本発明で使用するアニオン性基を有する水溶性染料としては、例えば、カラーインデックス（Color Index）に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定されない。また、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えば、スルホン基、カルボキシル基等を有するものであれば特に限定されない。ここでいう水溶性染料の中には、溶解度の pH 依存性があるものも含まれる。

【0124】（顔料）水性のアニオン性インクの別の形態としては、上記のようなアニオン性基を有する水溶性染料の代わりに、顔料及びアニオン性化合物を用い、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等を必要に応じて含むインクであってもよい。ここで、アニオン性化合物が顔料の分散剤であってもよいし、顔料の分散剤がアニオン性でない場合に、分散剤とは別のアニオン性化合物を添加したものであってもよい。勿論、分散剤がアニオン性化合物である場合でも、更に、他のアニオン性化合物を添加したものであってもよい。

【0125】本発明で使用する顔料には特に限定はないが、例えば、以下に説明する顔料が好適に使用できる。まず、ブラック顔料インクに使用されるカーボンブラックとしては、ファーネス法やチャネル法で製造されたカーボンブラックで、一次粒径が  $15 \sim 40 \text{ nm}$ 、BET法による比表面積が  $50 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、DBP吸油量が、 $40 \sim 150 \text{ ml}/100 \text{ g}$ 、揮発分が  $0.5 \sim 10$  重量%、pH値が  $2 \sim 9$  を有するものが好ましい。

【0126】このようなものとしては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 40、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上、三菱化成製）、RAVEN 1255（コロンビア製）、REGAL 400R、REGAL 660R、MOGUL L（以上、キャボット製）、Color Black FW1、Color Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（以上、デグッサ製）等の市販品を使用することができる。また、本発明のために新たに試作されたものでもよい。

【0127】イエローインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83等が挙げられる。

【0128】マゼンタインクとして使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122等が挙げられる。

【0129】シアンインクとして使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 6等が挙げられる。また、上記いずれの色の色材に関しても、本発明のために新たに製造されたものでも使用可能である。

【0130】（顔料分散剤）本発明で使用するインクに用いることができる顔料の分散剤としては、アニオン性基の存在によって、顔料を、水、若しくは水性媒体に安定に分散させる機能を有する水溶性樹脂なら、どのようなものでも使用可能である。特に、重量平均分子量が1,000～30,000の範囲のものが好ましい。更に好ましくは3,000～15,000の範囲である。具体的には、例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等の疎水性単量体、又はアクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸及びフマル酸誘導体から選ばれる二つ以上の単量体からなるブロック共重合体、グラフト共重合体或いはランダム共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶なアルカリ可溶型の樹脂である。

【0131】更に親水性単量体からなるホモポリマー又はそれらの塩でもよい。また、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の水溶性樹脂も使用することが可能である。しかし、アルカリ可溶型の樹脂を用いた場

合の方が、分散液の低粘度化が可能で、分散も容易であるという利点がある。前記水溶性樹脂は、インク全量に対して0.1～5重量%の範囲で使用されることが好ましい。

【0132】本発明で使用し得る顔料インクは、以上の如き顔料及び水溶性樹脂を水溶性媒体中に分散又は溶解して構成される。本発明に用い得る顔料系インクにおいて好適な水性媒体としては、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【0133】分散剤が、アニオン性高分子ではない場合、上述した顔料を含むインクに更にアニオン性化合物を添加することが好ましい。本発明で好適に使用されるアニオン性化合物としては、顔料分散剤の項で説明したアルカリ可溶性樹脂等の高分子物質の他、下記に挙げるような低分子量のアニオン性界面活性剤を挙げることができる。

【0134】低分子量のアニオン性界面活性剤の具体的なものとしては、例えば、スルホコハク酸ラウリルニナトリウム、スルホコハク酸ポリオキシエチレンラウロイルエタノールアミドエステルニナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルスルホコハク酸ニナトリウム、カルボキシル化ポリオキシエチレンラウリルエーテルナトリウム塩、カルボキシル化ポリオキシエチレントリデシルエーテルナトリウム塩、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸トリエタノールアミン等が挙げられるが、これらに限定されるわけではない。以上のようなアニオン性物質の好適な使用量としては、インク全量に対して、0.05～10重量%の範囲であり、更に好適には0.05～5重量%である。

【0135】（自己分散型顔料）また、アニオン性のインクに用いることのできる顔料としては、分散剤を用いることなしに、水若しくは水性媒体に分散させることのできる自己分散型の顔料も使用できる。自己分散型の顔料は、顔料表面に少なくとも1種のアニオン性親水性基が、直接、若しくは他の原子団を介して結合されているものである。アニオン性の親水性基が、例えば、下記に挙げた親水性基の中から選択される少なくとも1種であるもの、更に他の原子団が、炭素原子数1～12のアルキレン基、置換基を有してもよいフェニレン基又は置換基を有してもよいナフチレン基であるものが挙げられる。

—COOM、—SO<sub>3</sub>M、—SO<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>、  
—PO<sub>3</sub>HM、—PO<sub>3</sub>M<sub>2</sub>

（上記式中のMは、水素原子、アルカリ金属、アンモニウム、又は有機アンモニウムを表す。）

【0136】このように顔料表面への親水性基の導入によってアニオン性に帯電させた顔料は、イオンの反発によって優れた水分散性を有するため、水性インク中に含有させた場合にも分散剤等を添加しなくても安定した分散状態を維持する。特に、顔料がカーボンブラックである場合に好ましい。

【0137】（インク中の添加成分）また、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとするために、界面活性剤、消泡剤或いは防腐剤等をインク中に添加することができ、更に市販の水溶性染料等を添加することもできる。

【0138】界面活性剤としては、脂肪酸塩類、高級アルコール硫酸エステル塩類、液体脂肪油硫酸エステル塩類、アルキルアリルスルホン酸塩類等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンソルビタンアルキルエステル類、アセチレンアルコール、アセチレングリコール等の非イオン性界面活性剤があり、これらの1種又は2種以上を適宜選択して使用できる。その使用量は、分散剤の添加量により異なるが、インク全量に対して、0.01～5重量%が望ましい。

アミン或いは塩基の量 (g)

$$= \frac{\text{樹脂の酸価} \times \text{アミン或いは塩基の分子量} \times \text{樹脂量 (g)}}{5600}$$

5600

【0141】更に顔料を含む水溶液を分散処理する前にプレミキシングを30分間以上行くと、顔料の分散効率がよくなる。このプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進するものである。

【0142】アルカリ可溶型樹脂を使用した場合の分散液に添加される塩基類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基を用いることが好ましい。

【0143】一方、顔料インクの調製に使用する分散機は、一般に使用される分散機ならいかなるものでもよいが、例えば、ボールミル、サンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ピーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノールミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等が挙げられる。

【0144】尚、本発明で使用するインクは、上記成分の他に必要に応じて、水溶性有機溶剤、界面活性剤、pH調製剤、防錆剤、防カビ剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、キレート化剤及び水溶性ポリマー等の添加剤を添加してもよい。

【0145】本発明で用いることのできる上記色材を溶解又は分散する液媒体は、水と水溶性有機溶剤との混合物であることが好ましい。具体的な水溶性有機溶剤とし

この際、インクの表面張力は30mN/m (dyn/cm) 以上になるように活性剤の添加する量を決定することが好ましい。なぜなら、本発明で使用するインクジェット記録方式においては、ノズル先端の濡れによる印字ヨレ（インク滴の着弾点のズレ）等の発生を有効に抑えることができるからである。

【0139】以上で説明したような顔料系インクの作成方法としては、はじめに、顔料分散用樹脂及び水を少なくとも含有する水溶液に、顔料を添加して攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散処理を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って、所望の分散液を得る。次に、この分散液に上記に掲げたような成分を更に加えて攪拌して、インクとすればよい。

【0140】また、アルカリ可溶型の樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させるために塩基を添加することを要する。この際、樹脂を溶解させるためのアミン或いは塩基の量は、樹脂の酸価から計算によって求められるアミン或いは塩基量の1倍以上を添加することが必要である。アミン或いは塩基の量は、以下の式によって計算で求められる。

ては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1～4のアルキルアルコール類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類、グリセリン、エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルサルフォオキサイド、2-ピロリドン、ε-カプロラクタム等の環状アミド化合物及びスクシンイミド等のイミド化合物等が挙げられる。

【0146】上記水溶性有機溶剤の含有量は、一般には、インクの全重量に対して重量%で1%～4.0%が好ましく、より好ましくは3%～30%の範囲である。また、インク中の水の含有量は30～95重量%の範囲とした場合、色材の溶解性等も良好であり、インクの粘度



が高くなることを抑えることができ、且つインクの固着特性を十分に満足させることができる。

【0147】本発明で使用するアニオン性インクは、一般の水性筆記用具としても使用できるが、熱エネルギーによるインクの発泡現象によりインクを吐出させるタイプのインクジェット記録方法に適用する場合に特に好適であり、吐出が極めて安定となり、サテライトドットの発生等が生じないという特徴がある。但し、この場合には、熱的な物性値（例えば、比熱、熱膨張係数、熱伝導率）を調整する場合もある。

【0148】【カチオン性インク】次に、先に説明したアニオン性の液体組成物と組み合わせて本発明のインクセットを構成する水性のカチオン性インクについて説明する。ここでいうインクセットとは、本発明で使用する液体組成物とカチオン性物質（カチオン性色材）を含有する少なくとも１種類以上のインクとの組み合わせをいう。また、このインクセットから本発明で使用する液体組成物を除いた、少なくとも１種類以上のインクの組み合わせをインクサブセットと呼ぶ。本発明で使用するカチオン性インクは、色材として、カチオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、又は色材として顔料を用いる場合には、カチオン性化合物を併用させること（本発明ではこの併用もカチオン性色材という）が好ましい。本発明で使用される上記のようなインクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれて構成される。以下、これらのインクの各構成成分について説明する。

【0149】（水溶性染料）本発明で使用するカチオン性基を有する水溶性染料としては、例えば、カラーインデックス（Color Index）に記載されている水溶性の染料であれば特に限定はない。また、カラーインデックスに記載のないものでも、カチオン性基を有するものであれば特に限定はない。尚、ここでいう水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも含まれる。

【0150】（顔料）本発明で使用するインクの別の形態としては、上記したカチオン性基を有する水溶性染料の代わりに、顔料及びカチオン性化合物を用い、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤或いは酸化防止剤等を必要に応じて含むインクであってもよい。ここで、カチオン性化合物が顔料の分散剤であってもよいし、顔料の分散剤がカチオン性でない場合に、分散剤とは別のカチオン性化合物を添加したものでもよい。勿論、分散剤がカチオン性化合物である場合でも、更に他のカチオン性化合物を添加してもよい。本発明で使用する顔料としては特に限定はなく、アニオン性インクの項で述べた顔料を好適に用いることができる。

【0151】（顔料分散剤）本発明で使用するインク中の顔料の分散剤は、カチオン性基の存在によって顔料を

水、若しくは水性媒体に安定に分散させる機能を有する水溶性樹脂ならどんなものでも使用可能である。具体例としては、ビニルモノマーの重合によって得られるものであって、得られる重合体の少なくとも一部がカチオン性を有するものであればよい。カチオン性の部分を構成するためのカチオン性モノマーとしては、下記の如き第３級アミンモノマーの塩及びこれらの４級化された化合物が挙げられる。

【0152】N, N-ジメチルアミノエチルメタクリレート

$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、

N, N-ジメチルアミノエチルアクリレート

$[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、

N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリレート

$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、

N, N-ジメチルアミノプロピルアクリレート

$[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、

N, N-ジメチルアクリルアミド

$[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、

N, N-ジメチルメタクリルアミド

$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CON}(\text{CH}_3)_2]$ 、

N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド

$[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、

N, N-ジメチルアミノエチルメタクリルアミド

$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、

N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド

$[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ 、

N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド

$[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-\text{C}_3\text{H}_6\text{N}(\text{CH}_3)_2]$

等が挙げられる。

【0153】第３級アミンの場合において、塩を形成するための化合物としては、塩酸、硫酸及び酢酸等が挙げられ、４級化に用いられる化合物としては、塩化メチル、ジメチル硫酸、ベンジルクロライド、エピクロロヒドリン等が挙げられる。これらの中でも、塩化メチルやジメチル硫酸等が本発明で使用する分散剤を調製するうえで好ましい。以上のような第３級アミンの塩或いは第４級アンモニウム化合物は水中ではカチオンとして振る舞い、中和された条件では酸性が安定溶解領域である。これらモノマーの共重合体中での含有率は２０～６０重量％の範囲が好ましい。

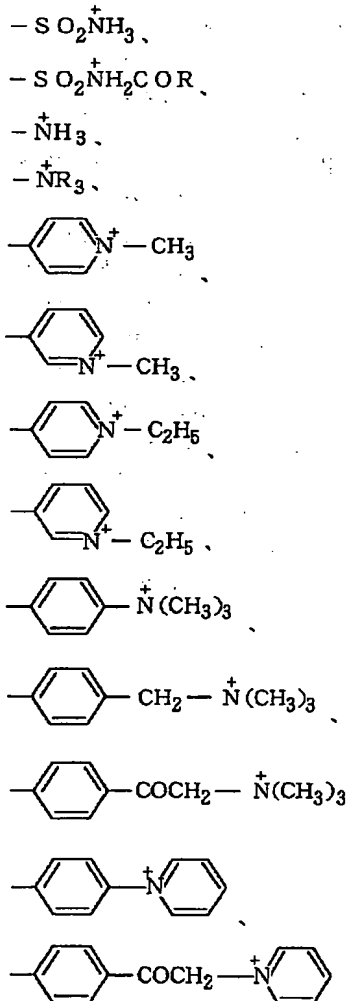
【0154】上記高分子分散剤の構成に用いられるその他モノマーとしては、例えば、２-ヒドロキシエチルメタクリレート、長鎖のエチレンオキシド鎖を側鎖に有するアクリル酸エステル等のヒドロキシ基を有するアクリル酸エステル、スチレン系モノマー等の疎水性モノマー類及びpH7近傍の水に溶解可能な水溶性モノマーとして、アクリルアミド類、ビニルエーテル類、ビニルピロリドン類、ビニルピリジン類、ビニルオキサゾリン類が挙げられる。疎水性モノマーとしては、スチレン、スチ



レン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、アクリロニトリル等の疎水性モノマーが用いられる。共重合によって得られる高分子分散剤中において水溶性モノマーは、共重合体を水溶液中で安定に存在させるために15～35重量%の範囲で用い、且つ疎水性モノマーは、共重合体の顔料に対する分散効果を高めるために20～40重量%の範囲で用いることが好ましい。

【0155】(自己分散型顔料)カチオン性に帯電した顔料の場合、直接若しくは他の原子団を介して結合した親水性基が、例えば、下記に挙げる第4級アンモニウム基から選ばれる少なくとも1つを結合したものが挙げられる。しかし、本発明はこれらに限定されるものではない。

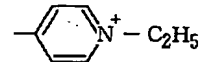
【0156】



【0157】上記式中、Rは炭素原子数1～12の直鎖状又は分岐鎖状のアルキル基、置換若しくは未置換のフェニル基、又は置換若しくは未置換のナフチル基を表す。尚、上記のカチオン性基には、カウンターイオンとして、例えば、 $\text{NO}_3^-$ や $\text{CH}_3\text{COO}^-$ が存在する。

【0158】上記したような親水性基が結合されてカチ

オン性に帯電している自己分散型顔料を製造する方法としては、例えば、下記に示す構造のN-エチルピリジル基を結合させる方法を例にとりて説明すると、顔料を3-アミノ-N-エチルピリジニウムブロマイドで処理する方法が挙げられる。



【0159】このように顔料表面への親水性基の導入によってカチオン性に帯電させた顔料は、イオンの反発によって優れた水分散性を有するため、水性インク中に含有させた場合にも分散剤等を添加しなくても安定した分散状態を維持する。特に上記顔料がカーボンブラックである場合が好ましい。

【0160】(インクの表面張力)更に本発明で使用するカチオン性インクは普通紙等に記録した場合の印字記録物のインクの浸透性と同時に、インクジェット用ヘッドに対するマッチングを良好にする面から、インク自体の物性として25℃における表面張力が30～68mN/m(dyn/cm)、粘度が15mPa·s(cP)以下、好ましくは10mPa·s(cP)以下、より好ましくは5mPa·s(cP)以下に調整されることが望ましい。

【0161】<水性インクの濃度>上記したアニオン性及びカチオン性のインク中に含まれる色材成分の質量濃度は、水性染料、顔料や自己分散型顔料等の色材の種類に応じて適宜選択されるが、インクの質量に対し、0.1～20質量%、特に0.1～12質量%の範囲が好ましい。また、色材成分の質量濃度が0.3～7質量%の範囲では、液体組成物中の微粒子の濃度とインク中の色材の濃度との関係に関して、質量基準で、該微粒子1に対して色材が1.2以下、特に1.0以下とした場合、通常の2液系の記録条件の下で形成される画像の発色性は特に優れたものとなる。

【0162】<被記録媒体に着色部を形成する方法>次に、本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法について説明する。本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法は、上記で説明したインク及び液体組成物が組み合わされてなり、液体組成物及びインクに水溶性ポリマー及びその架橋剤がそれぞれ振り分けられた状態で含有されている本発明のインクセットを用い、色材を含む水性インクを被記録媒体に付与する工程(i)、及び該色材と反応性を有する微粒子が含まれている液体組成物を被記録媒体に付与する工程(ii)とを有し、上記被記録媒体の表面において、水性インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するように付与することを特徴とする。更に好ましくは、本発明のインクセットを用い、色材を含む、アニオン性若しくはカチオン性の水性インクを被記録媒体に付与する工程(i)、及び該インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている液体組成物を被記録媒体に付与する工程(ii)とを有

し、被記録媒体の表面において、水性インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するように付与することを特徴とする。以下、上述したように構成されている液体組成物及び水性インクを被記録媒体上に付与する方法について説明する。

【0163】本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法の好ましい形態としては、上記で説明したような液体組成物を被記録媒体上に付与する工程(ii)と、色材を含む水性インクを被記録媒体に付与する工程(i)を含むが、その際に、被記録媒体の着色部形成領域、又は着色部形成領域とその近傍に液体組成物を付与して、水性インクと液体組成物とが互いに液体状態で接するように付与する。ここでいう着色部形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、着色部形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の1〜5ドット程度離れた領域のことを指す。

【0164】本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法では、前記した本発明で使用する液体組成物と水性インクとが被記録媒体上で互いに液体状態で接するようになれば、これらをいずれの方法で付与させてもよい。従って、液体組成物とインクのいずれを先に被記録媒体上に付与するかは問題ではない。例えば、工程(ii)を行なった後に工程(i)を行なってもよいし、工程(i)を行なった後に工程(ii)を行なってもよい。また、工程(i)を行なった後に、工程(ii)を行ない、その後に再び工程(i)を行なうことも好ましい。また、液体組成物を被記録媒体に先に付与させた場合に、液体組成物を被記録媒体に付与してから、インクを被記録媒体上に付与させるまでの時間については特に制限されるものではないが、互いに液体状態で接するようにするために、ほぼ同時或いは数秒以内にインクを被記録媒体上に付与させることが好ましい。

【0165】(被記録媒体)上記した本発明の被記録媒体に着色部を形成する方法に使用される被記録媒体としては、特に限定されるものではなく、従来から使用されている、コピー用紙、ポンド紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。勿論、インクジェット記録用に特別に作製されたコート紙やOHP用透明フィルムも好適に使用される。更に一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用することができる。

【0166】(液体組成物の付与方法)本発明で使用する液体組成物を被記録媒体上に付与せしめる方法としては、例えば、スプレーやローラー等によって被記録媒体の全面に付与せしめる方法も考えられるが、更に好ましくはインクを付与する着色部形成領域或いは着色部形成領域とその着色部形成領域の近傍にのみに選択的且つ均一に液体組成物を付与せしめることのできるインクジェット方式により行うのが好ましい。また、この際には、種々のインクジェット記録方式を用いることができるが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した

気泡を用いて液滴を吐出する方式である。

【0167】<インクジェット記録装置>以下、本発明のインクジェット記録装置の具体例について説明する。本発明のインクジェット記録装置の一形態は、色材を含むインクを収容したインク収容部と、該インクを吐出させるインクジェットヘッドを備えた第1の記録ユニットと、水性インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている本発明の液体組成物を収容した液体組成物収容部と、該液体組成物を吐出させるインクジェットヘッドを備えた第2の記録ユニットとを備えていることを特徴とする。

【0168】図1は、本発明の上記形態を有するインクジェット記録装置である出力情報を記録するインクジェット方式のプリンタの概略構成の一例を示す模式的斜視図である。図1において、1は、インクを吐出してプリントを行って着色部を形成するためのインクジェットヘッドを構成するカートリッジ(以下、プリント用ヘッドカートリッジ)であり、2は、液体組成物を吐出するための液体組成物吐出ヘッドを構成するカートリッジ(以下、液体組成物用ヘッドカートリッジ)である。図示の例では、異なる色のインクを用いる4個のプリント用ヘッドカートリッジ1と1個の液体組成物用ヘッドカートリッジ2が使用されている。プリント用の各ヘッドカートリッジ1は、その上部にインクタンク部、下部にインク吐出部(プリント部)を設けた構造をしている。液体組成物用のヘッドカートリッジ2は、その上部に液体組成物タンク部、下部に液体組成物吐出部を設けた構造をしている。更に、これらのヘッドカートリッジ1及び2には、駆動信号等を受信するためのコネクタが設けられている。3はキャリッジである。

【0169】キャリッジ3上には、それぞれ異なる色のインクでプリントするための4個のプリント用ヘッドカートリッジ1と、1個の液体組成物用ヘッドカートリッジ2が位置決め搭載されている。また、該キャリッジ3には、各プリント用ヘッドカートリッジ1及び液体組成物用ヘッドカートリッジ2を駆動するための信号等を伝達するためのコネクタホルダーが設けられており、該コネクタホルダーを介して各ヘッドカートリッジ1及び2に電気的に接続されている。

【0170】各プリント用ヘッドカートリッジ1は、それぞれ異なった色のインク、例えば、イエロー(Y)、マゼンタ(M)、シアン(C)、ブラック(B)のインクを収納している。本図では、図示左から、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各インクのプリント用ヘッドカートリッジ1 Y、1 M、1 C、1 Bが搭載され、そして右端には、前記液体組成物を収納した液体組成物用ヘッドカートリッジ2が搭載されている。

【0171】図1において、4はキャリッジ3の主走査方向に延在し該キャリッジを摺動自在に支持する走査レール、5はキャリッジ3を往復動させるための駆動力を

伝達する駆動ベルトである。また、6、7及び8、9は、それぞれ、各ヘッドカートリッジのプリントヘッドによるプリント位置の前後に配置されて被記録媒体10の挟持搬送を行うための搬送ローラ対である。紙等の被記録媒体10は、プリント位置の部分で、プリント面を平坦に規制するためのプラテン（不図示）に圧接状態で案内支持されている。この時、キャリッジ3に搭載された各ヘッドカートリッジ1及び2の吐出口形成面は、該キャリッジ3から下方へ突出して被記録媒体搬送用ローラ7、9間に位置し、プラテン（不図示）の案内面に圧接された被記録媒体10に平行に対向するようになっている。

【0172】本図のインクジェットプリンタのプリント領域を外れた左側に設定されたホームポジションの近傍には、回復ユニット11が配設されている。回復ユニット11には、4個のプリント用ヘッドカートリッジ1 Y、1 M、1 C、1 Bのインク吐出部に対応する4個のキャップ12と、1個の液体組成物用ヘッドカートリッジ2の液体組成物吐出部に対応する1個のキャップ13が上下方向に昇降可能に設けられている。そして、キャリッジ3がホームポジションにあるときには、各ヘッドカートリッジ1、2の吐出部の吐出口形成面に対して対応するキャップ12及び13とが圧接接合されることにより、各ヘッドカートリッジ1、2の吐出口が密封（キャッピング）される。キャッピングすることにより、吐出口内のインク溶剤の蒸発によるインクの増粘・固着が防止され、吐出不良の発生が防止されている。

【0173】また、回復ユニット11は、各キャップ12に連通した吸引ポンプ14とキャップ13に連通した吸引ポンプ15を備えている。これらのポンプ14、15は、プリント用ヘッドカートリッジ1や液体組成物用ヘッドカートリッジ2に吐出不良が生じた場合に、それらの吐出口形成面をキャップ12、13でキャッピングして吸引回復処理を実行するのに使用される。更に、回復ユニット11には、ゴム等の弾性部材からなる2個のワイピング部材（ブレード）16及び17が設けられている。ブレード16はブレードホルダー18によって保持され、ブレード17はブレードホルダー19によって保持されている。

【0174】図に示した装置においては、前記ブレードホルダー18、19は、それぞれ、キャリッジ3の移動を利用して駆動されるブレード昇降機構（不図示）により昇降され、それによって、前記ブレード16及び17は、各ヘッドカートリッジ1及び2の吐出口形成面に付着したインクや異物をワイピングすべく突出（上昇）した位置（ワイピング位置）と吐出口形成面に接触しない後退（下降）した位置（待機位置）との間で昇降する。

この場合、プリント用ヘッドカートリッジ1の吐出口形成面をワイピングするブレード16（以下、インク用ブレード）と液体組成物用ヘッドカートリッジ2の吐出口

形成面をワイピングするブレード17（以下、液体組成物用ブレード）は、互いに独立して、個別に昇降できるように構成されている。

【0175】そして、キャリッジ3が図1中右側（プリント領域側）からホームポジション側へ移動するとき、或いはホームポジション側からプリント領域側へ移動するときに、ブレード16が各プリント用ヘッドカートリッジ1の吐出口形成面と当接し、ブレード17が液体組成物吐出ヘッド2の吐出口形成面と当接し、相対移動によってそれらの吐出口形成面の拭き取り（ワイピング）動作が行われる。

【0176】図2は、インク吐出部とインクタンクを一体化した構造のプリント用ヘッドカートリッジ1を示す模式的斜視図である。尚、液体組成物用ヘッドカートリッジ2は、貯蔵及び使用する液体が液体組成物である点を除き、プリント用ヘッドカートリッジ1と実質上同じ構成をしている。図2において、プリント用ヘッドカートリッジ1は、上部にインクタンク部21を、下部にインク吐出部（プリントヘッド部）22を有しており、更に、インク吐出部22を駆動するための信号等を受信すると共に、インク残量検知信号を出力するためのヘッド側コネクタ23を有している。このコネクタ23はインクタンク部21に並ぶ位置に設けられている。プリント用ヘッドカートリッジ1は、図2中、底面側（被記録媒体10側）に吐出口形成面81を有し、該吐出口形成面81には複数の吐出口が形成されている。各吐出口に通じる液路部分に、インクを吐出するのに必要なエネルギーを発生する吐出エネルギー発生素子が配置されている。

【0177】前記プリント用ヘッドカートリッジ1は、そのインク吐出部からインクを吐出してプリントを行うインクジェットプリント手段であり、インク吐出部22とインクタンク21とを一体化した交換可能なインクジェットカートリッジで構成されている。このプリント用ヘッドカートリッジ1は、熱エネルギーを利用してインクを吐出するインクジェットプリント手段であって、熱エネルギーを発生するための電気熱変換体を備えたものである。また、前記プリント用ヘッドカートリッジ1は、前記電気熱変換体によって印加される熱エネルギーにより生じる膜沸騰による気泡の成長、収縮によって生じる圧力変化を利用して、吐出口よりインクを吐出させ、プリントを行なうものである。

【0178】図3は、プリント用ヘッドカートリッジ1（液体組成物用ヘッドカートリッジ2）のインク吐出部22（液体組成物吐出部22A）の構造を模式的に示す部分斜視図である。図3において、被記録媒体（プリント用紙等）10と所定の隙間（例えば、約0.5～2.0mm程度）を有する吐出口形成面81には、所定のピッチで複数の吐出口82が形成され、共通液室83と各吐出口82とを連通する各液路84の壁面に沿

ってインク吐出用のエネルギーを発生するための電気熱変換体（発熱抵抗体等）85が配設されている。前記複数の吐出口82はプリント用ヘッドカートリッジ1の移動方向（主走査方向）と交叉する方向に並ぶような位置関係で配列されている。こうして、画像信号または吐出信号に基づいて対応する電気熱変換体85を駆動（通電）して、液路84内のインクを膜沸騰させ、その時に発生する圧力によって吐出口82からインクを吐出させるプリント用ヘッドカートリッジ1が構成されている。

【0179】図4～図6は以上のインクジェットプリンタのワイピング動作を示す模式図である。図4はキャリアッジ3がプリント領域側からホームポジション側へ移動する場合を示す。図4において、(A)のようにキャリアッジ4上のプリント用ヘッドカートリッジ1及び液体組成物用ヘッドカートリッジ2が右側（プリント領域側）よりホームポジションに向かって移動してくる。そうすると、(B)のように、まず、インク用のキャップ12と液体組成物用のキャップ13との間にあるインク用ブレード16が上昇し、キャリアッジ3の移動に伴って各プリントヘッド1Y、1M、1C、1Bを順次ワイピングしていく。

【0180】更に、図4の(C)のように、各プリント用ヘッドカートリッジ1が、液体組成物用ブレード17上を通過した後、この液体組成物用ブレード17を上昇させて(D)のように液体組成物ヘッドカートリッジ2の吐出部形成面を同時にワイピングする。インク用ブレード16が4個目のプリントヘッド1をワイピングし、更に液体組成物用ブレード17が液体組成物用ヘッドカートリッジ2の吐出部をワイピングし終わった後、それぞれのブレード16、17は下降し、待機位置で待機する。図4では、キャリアッジ3が図1中の右側（プリント領域）から回復ユニット11の有るホームポジション側へ移動するときにブレード16、17によるワイピングが実行されるように構成したが、ワイピング方向はこれに限定されるものではなく、図5のようにキャリアッジ3がホームポジション側から右側（プリント領域側）へ移動する際にワイピングを行うように構成してもよい。

【0181】図5において、(A)では、インク用ブレード16と液体組成物用ブレード17を同時に上昇させ、キャリアッジ3を右方向へ（プリント領域側へ）移動させることにより、プリント用ヘッドカートリッジ1と液体組成物用ヘッドカートリッジ2を同時にワイピングし(B)、液体組成物用ヘッドカートリッジ2のワイピングが終了すると同時に液体組成物用のブレード17のみを下降させて待機させ、インク用ブレード16はそのまま残りのプリント用ヘッドカートリッジ1のワイピングを行う(C)。最後に、図5の(D)のように、全てのプリント用ヘッドカートリッジ1のワイピングが終了したところで、インク用ブレード16を下降させて一連のワイピング動作を終了する。図5で説明したようなワ

イピング方向を採用することにより、ワイピングにより除去されてブレード16及び17に付着した液滴が該ブレードの弾性によって被記録媒体10の搬送部へ飛散し、被記録媒体10を不用意に汚す危険性を無くすることができる。

【0182】更に、図6に示すように、プリント用ヘッドカートリッジ1のワイピング方向と液体組成物用ヘッドカートリッジ2のワイピング方向を異ならせてもよい。図6において、例えば(A)及び(B)に示すように、キャリアッジ3がホームポジション側から右側（プリント領域側）へ移動するときにインク用ブレード16でプリント用ヘッドカートリッジ1をワイピングし、

(C)及び(D)に示すように、キャリアッジ3がプリント領域側からホームポジション側へ移動するときに液体組成物用ブレード17で液体組成物用ヘッドカートリッジ2の吐出部のみをワイピングするようにしてもよい。このようなワイピング方向を採ることにより、ブレード16の弾性力によって飛散するインクが液体組成物用ヘッドカートリッジ2の吐出部に付着したり、逆に、ブレード17の弾性力によって飛散した液体組成物がプリント用ヘッドカートリッジ1の吐出部に付着するという不都合（危険性）をなくすか、大幅に減少させることができる。

【0183】また、図1においては、プリント用ヘッドカートリッジ1用のキャップ12と液体組成物用ヘッドカートリッジ2用のキャップ13とを別々にして互いに独立させ（専用にし）、更に、これらのキャップ12及び13に接続される吸引ポンプ14、15も、プリント用ヘッドカートリッジ1用と、液体組成物用ヘッドカートリッジ2用とに独立させて別々（専用）にした。これにより、キャップ12、13、及びポンプ14、15内において、インクと該インクと反応性を有する液体組成物とを接触させることなく、これらの廃液を処理することができ、高い信頼性を維持することが可能になる。

【0184】図7は、ポンプ14、15から排出されるインク及び液体組成物を廃インクタンク内へ回収するための回収系統を示す模式図である。図7において、キャップ12に連通した吸引ポンプ14によりプリント用ヘッドカートリッジ1から吸引された廃インク、並びにキャップ13に連通した吸引ポンプ15により液体組成物用ヘッドカートリッジ2から吸引された廃液は、プリント外へ漏れ出さないように、それぞれ独立した経路を通して廃液タンク24内に回収され、収納される。

【0185】前記廃液タンク24は、その内部に多孔質の吸収体25が充填され、該吸収体25に廃液を吸収保持するように構成されている。この廃液タンク24は、プリント本体内に設けられている。図7では、プリント用ヘッドカートリッジ1用の吸引ポンプ14からの廃インク導管26と液体組成物用ヘッドカートリッジ2用の吸引ポンプ15からの廃液導管27とは、図示のよう

に、廃液タンク 24 の両端の互いに離れた位置に接続されている。こうすることにより、廃液タンク 24 内の液体組成物とインクは吸収体 25 内に液が十分に吸収された状態ではじめて接触するようになるため、多孔質吸収体 25 が吸収保持できる液の量を十分に確保することができる。

【0186】図 8 は、図 7 の廃液回収系統において、廃液タンク 24 内の吸収体 25 を上下 2 段に配置し、下段の吸収体 25 A にインクを吸収させ、上段の吸収体 25 B に液体組成物を吸収させるように構成した廃液回収系統を示す模式図である。図 8 の構成によれば、下段のインク吸収体 25 A が溢れた場合でも、上段の吸収体 25 B とそこに吸収されている液体組成物により、インク中の染料は上段の吸収体 25 B で反応し固定化されるため、該インクが漏れ出してプリンタ内外を汚すことはない。

【0187】また、本発明の別の形態のインクジェット記録装置は、色材を含む、アニオン性若しくはカチオン性の水性インクを収容したインク収容部と、上記水性インクとは逆の極性に表面が帯電している微粒子が分散状態で含まれている前記本発明の液体組成物を収容した液体組成物収容部と、上記インク収容部に収容されている水性インクと上記液体組成物収容部に収容されている液体組成物とを各々独立に吐出させるためのインクジェットヘッドとを備えていることを特徴とする。以下、かかる形態のインクジェット記録装置について説明する。

【0188】図 10 は、そのような形態のインクジェット記録装置の一例であるカートリッジ 1001 を示すものであるが、図中の 1003 は、インクが収容されているインク収容部、1005 は、液体組成物が収容されている液体組成物収容部である。該カートリッジは、図 11 に示すように、インク及び液体組成物の各々を吐出せしめる記録ヘッド 1101 に着脱可能に構成されてなると共に、カートリッジ 1001 を記録ヘッド 1101 に装着した状態では、液体組成物及びインクが、記録ヘッド 1101 に供給されるように構成されているものである。

【0189】本発明のインクジェット記録装置は、上記の如きヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図 15 に示す如きそれらが一体となったものでもよい。図 15 において、1500 は、記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが、複数のオリフィスを有するヘッド部 1501 からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えば、ポリプロピレンやポリウレタンを用いることができる。1502 は、記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。

【0190】更に、本発明で使用する記録ユニットの他

の実施態様として、インクと液体組成物とを、1 個のインクタンク内の各々の収納部に収納し、且つインク及び液体組成物の各々を吐出させるための記録ヘッドを一体的に備えた記録ユニット、具体的には、例えば、図 12 に示すように、液体組成物を収容部 1201 L に、ブラックインクを収容部 1201 B k に、また、イエロー、シアン及びマゼンタのカラーインクを各々カラーインク収納部 1201 Y、1201 M 及び 1201 C に収納し、更に、これらを各々個別に吐出させることができるように、インク流路を分けて構成した記録ヘッド 1203 を備えているような記録ユニット 1201 が挙げられる。

【0191】図 16 は、本発明のインクジェット記録装置であるインクジェットプリンタの他の実施態様の概略構成を示す、模式的斜視図である。図 16 において、4 は、キャリッジ 3 の主走査方向に延在し、該キャリッジを摺動自在に支持する走査レール、5 は、キャリッジ 3 を往復動させるための駆動力を伝達する駆動ベルトである。また、6、7 及び 8、9 は、それぞれ、プリントヘッドによるプリント位置の前後に配置されて被プリント材 10 の挟持搬送を行うための搬送ローラ対である。紙等の被プリント材 10 は、プリント位置の部分で、プリント面を平坦に規制するためのプラテン（不図示）に圧接状態で案内支持されている。この時、キャリッジ 3 に搭載された各ヘッドカートリッジ 1 及び 2 の吐出口形成面は、該キャリッジ 3 から下方へ突出して被記録媒体搬送用ローラ 7、9 間に位置し、プラテン（不図示）の案内面に圧接された被記録媒体 10 に平行に対向するようになっている。

【0192】図 16 において、キャリッジ 3 上には合計 6 個のヘッドカートリッジが位置決め搭載されており、本実施例では、キャリッジ 3 上の図示左端から右側へ向けて、イエローのプリン用ヘッドカートリッジ 1 Y、マゼンタのプリン用ヘッドカートリッジ 1 M、シアンのプリン用ヘッドカートリッジ 1 C、ブラックのプリン用ヘッドカートリッジ 1 B、液体組成物用ヘッドカートリッジ 2、第 2 のブラックのプリン用ヘッドカートリッジ 1 B B の順に配置されている。液体組成物用ヘッドカートリッジ 2 は、インク中の色材と反応性を有する本発明の液体組成物を被記録媒体 10 へ吐出するものである。また、右端の第 2 のブラックのプリン用ヘッドカートリッジ 1 B B は、往復プリントでの副走査プリント時等に使用されるブラックインクを用いるプリント用ヘッドカートリッジである。つまり、前述の各実施例におけるブラックプリント用ヘッドカートリッジ 1 B の次に（右隣に）液体組成物用ヘッドカートリッジ 2 を配置し、更にその次に（右端に）前記ブラックのプリン用ヘッドカートリッジ 1 B B を配置する構成が採られている。

【0193】図 16 において、プリント領域の左側には

回復ユニット 11 が配設され、該回復ユニット 11 においては、前記ヘッドカートリッジ 1 及び 2 の配置に対応して、左から右へ、プリント用ヘッドカートリッジ 1 Y、1 M、1 C、1 B の吐出部をキャッピングするキャップ 12 が順次配置され、その次に（右隣に）液体組成物用ヘッドカートリッジ 2 の吐出部をキャッピングするキャップ 13 が配置され、更に、その右隣（右端）には第 2 のブラックプリント用ヘッドカートリッジ 1 B B の吐出部をキャッピングするキャップ 12 が配置されている。そして各々のキャップは、上下方向に昇降可能に設けられており、キャリッジ 3 がホームポジションにあるときには、各ヘッド 1、2 の吐出口形成面に対して対応するキャップ 12、13 が各々圧接されることにより、各ヘッドカートリッジ 1 及び 2 の吐出口が密封（キャッピング）され、これにより吐出口内のインク溶剤の蒸発によるインクの増粘や、固着が防止され、吐出不良の発生が防止されている。

【0194】また、回復ユニット 11 は、各キャップ 1、2 に連通した吸引ポンプ 14 とキャップ 13 に連通した吸引ポンプ 15 を備えている。これらのポンプ 14、15 はプリント用ヘッドカートリッジ 1 や液体組成物用ヘッドカートリッジ 2 の吐出部に吐出不良が生じた場合に、それらの吐出口形成面をキャップ 12、13 でキャッピングして吸引回復処理を実行するのに使用される。更に、左端から 5 番目の液体組成物用のキャップ 13 と 6 番目（右端）のブラックインク用のキャップ 12 との間に、液体組成物用のブレード 17 が配置され、右端のキャップ 12 の右側（プリント領域側）に各プリント用ヘッドカートリッジ 1 の吐出部用のブレード 16 が配置されている。そしてブレード 17 はブレードホルダー 19 によって保持され、ブレード 16 はブレードホルダー 18 によって保持されている。

【0195】この態様においては、ブレードホルダー 19 は、各々キャリッジ 3 の移動を利用して駆動されるブレード昇降機構（不図示）による昇降され、それによってブレード 16 及び 17 は、ヘッドカートリッジ 1 及び 2 の吐出口形成面に付着したインクや異物をワイピングすべく突出した位置（ワイピング位置）と吐出口形成面に接触しない後退した位置（待機位置）との間で昇降する。この場合、プリント用ヘッドカートリッジ 1 の吐出部をワイピングするブレード 16 と液体組成物用ヘッドカートリッジ 2 の吐出部をワイピングするブレード 17 は、互いに独立して個別に昇降できるように構成されている。

【0196】図 17 は、図 16 のインクジェットプリンターのワイピング動作を示す模式図である。図 16 において、（A）に示すように、プリント用のブレード 16 が突出（上昇）した後、キャリッジ 3 に搭載された各ヘッドが右側（プリント領域側）からホームポジションに向かって移動してくる。上昇したインク用ブレード 16

は、（B）に示すように、キャリッジ 3 の左向き移動に伴いプリントヘッド 1 を順次ワイピングしていく。そして、（C）に示すように、液体組成物用ヘッドカートリッジ 2 が、インク用ブレード 16 の手前（右隣）にきた時点で、該ブレード 16 が待機位置まで後退（下降）し、該ブレード 16 と液体組成物ヘッドカートリッジ 2 の吐出ヘッドとの接触が防止される。

【0197】更に、キャリッジ 3 が左向きに移動して、液体組成物用ヘッドカートリッジ 2 がプリントヘッド用ブレード 16 を通過した時点で、（D）に示すように、インク用ブレード 16、及び液体組成物用ブレード 17 の両方を突出（上昇）させる。そして、キャリッジ 3 の左向き移動に伴って、（E）に示すように、ブレード 17 による液体組成物用ヘッドカートリッジ 2 のワイピングとブレード 16 による右端のプリントヘッド 1 B B のワイピングを同時に行う。全てのヘッド 1、2 のワイピングが終了した後、（F）に示すように、両方のブレード 16、17 を後退（下降）させ、待機位置で待機させる。

【0198】図 16 及び図 17 の実施例では、キャリッジ 3 がプリント領域側（右側）から回復ユニット 11 のあるホームポジション側へ移動するときにブレード 16 及び 17 によるワイピングを行うようにしたが、ワイピング方向はこれに限定されるものではなく、ホームポジション側から右側（プリント領域側）へ移動する際にワイピングするようにしてもよい。

【0199】図 16 のインクジェットプリンタは、液体組成物吐出ヘッド 2 からインク中の色材と反応性を有するような、本発明にかかる液体組成物を被記録媒体 10 に吐出し、各プリントヘッド 01 から吐出されたインクと被記録媒体 10 上で接触させて記録物を形成可能のように構成されている。被記録媒体 10 上ではインク中の色材が液体組成物と反応することによって、インク中の色材が単分子状態で微粒子表面に吸着し、その微粒子によって画像の形成がなされるため、発色性や色の均一性に優れた画像が得られる。

【0200】尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインク及び液体組成物に熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、その他、圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

【0201】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。尚、文中、部及び%とあるのは特に断りのない限り質量基準である。先ず、本発明で使用する液体組成物の作製について説明する。その際に使用する微粒子を下記のようにして作製した。

【0202】（アルミナ水和物の作製）米国特許明細書第 4、242、271 号に記載の方法でアルミニウムドデキンドを製造した。次に、米国特許明細書第 4、20

2, 870号に記載された方法で、前記アルミニウムドデキンドを加水分解してアルミナスラリーを製造した。このアルミナスラリーをアルミナ水和物の固形分が8.2%になるまで水を加えた。アルミナスラリーのpHは9.7であった。3.9%の硝酸溶液を加えてpHを5.3に調整し、オートクレーブにて120℃で8時間熟成させてコロイダルゾルを得た。このコロイダルゾルを用い、硝酸でpHを4.0に調整し、固形分濃度20%に濃縮してアルミナ水和物スラリーを作製した。これらのスラリー中のアルミナ水和物は水中で表面がプラスに帯電し、カチオン性を示す。また、これらのアルミナ水和物スラリーをイオン交換水に希釈し分散させてコロジオン膜上に滴下して測定用試料を作製し、透過型電子顕微鏡で観察したところ全て平板形状の微粒子であった。

【0203】上記で得られたアルミナ水和物スラリーを含む以下に示す各成分を混合溶解した後、ポアサイズが1μmのメンブレンフィルター（商品名、フロロポアフィルター、住友電工（株）製）にて加圧濾過し、本発明で使用する液体組成物A～Dを得た。

【0204】＜液体組成物Aの組成＞

・1, 5-ベンタンジオール	10.0部
・エチレングリコール	7.5部
・アルミナ水和物スラリー	50.0部
・10%PVA水溶液（GL-03、日本合成化学工業）	30.0部
・水	2.5部

上記成分を乳化分散機TKロボミックス（特殊機化工業（株）製）にて3,000rpmで30分間混合した後、遠心分離処理（4,000rpm、15分間）を行い、粗大粒子を除去して液体組成物Aとした。

【0205】

＜液体組成物Bの組成＞

・グリセリン	10.0部
・ジエチレングリコール	7.5部
・アルミナ水和物スラリー	50.0部
・酸処理ゼラチン（質量平均分子量：5000）	2.0部
・水	30.5部

上記成分を乳化分散機TKロボミックス（特殊機化工業（株）製）にて3,000rpmで30分間混合した後、遠心分離処理（4,000rpm、15分間）を行い、粗大粒子を除去して液体組成物Bとした。

【0206】＜液体組成物Cの組成＞

・グリセリン	7.5部
・プロピレングリコール	7.5部
・アルミナ水和物スラリー	50.0部
・オキシ硝酸ジルコニウム	2.0部
・水	33.0部

上記成分を乳化分散機TKロボミックス（特殊機化工業

（株）製）にて3,000rpmで30分間混合した後、遠心分離処理（4,000rpm、15分間）を行い、粗大粒子を除去して液体組成物Cとした。

【0207】＜液体組成物Dの組成＞

・2-ピロリドン	7.5部
・エチレン尿素	7.5部
・アルミナ水和物スラリー	50.0部
・硼酸	2.5部
・水	32.5部

上記成分を乳化分散機TKロボミックス（特殊機化工業（株）製）にて3,000rpmで30分間混合した後、遠心分離処理（4,000rpm、15分間）を行い、粗大粒子を除去して液体組成物Dとした。

【0208】上記で得られた液体組成物A～Dについて、表1に、下記の方法で測定した物性値と、下記の評価方法及び評価基準で評価した結果を示した。

（1）微粒子の平均粒子径

微粒子の固形分濃度が0.1%となるように、各液体組成物A～Dをイオン交換水で希釈した後、超音波洗浄機にて5分間分散させて、電気泳動光散乱光度計（大塚電子（株）社製、ELS-8000、液温25℃、石英セル使用）を用いて散乱強度を測定した。平均粒子径は、付属のソフトウェアを用い、上記で得られた散乱強度からキュムラント解析法によって求めた。

【0209】（2）pH

各液体組成物に対し、液温25℃でpHメーター計（堀場製作所（株）製、カスタニーpHメーターD-14）を用いて測定した。

【0210】（3）ゼータ電位

微粒子の固形分濃度が0.1%になるように各液体組成物A～Dをイオン交換水で分散させた後に、ゼータ電位測定機（ブルックヘブン社製、BI-ZETAPLUS、液温20℃、アクリルセル使用）で測定した。

【0211】（4）タンク保存性

各液体組成物A～Dをインクタンクに詰めた後、60℃の恒温槽に1ヶ月間静置保存して、タンク内の液体組成物の液物性の変化、及び記録ヘッドからの吐出性を、下記の基準で評価した。

○：タンク内でチクソ性が発現せず、吐出安定性も良好。

×：タンク内でチクソ性が発現し、吐出性も不安定。

【0212】（5）細孔半径及び細孔容積

下記手順に従って前処理した後、試料をセルに入れ、120℃で8時間真空脱気してカンタクローム社製のオムニソープ1を用いて窒素吸着脱離法により測定した。細孔半径及び細孔容積はBarrettらの方法（J. Am. Chem. Soc., Vol.73, 373, 1951）により計算から求めた。

（1）上記液体組成物を大気雰囲気下120℃で10時間乾燥してほぼ溶媒分を蒸発させて乾燥する。

（2）上記乾燥物を120℃から700℃まで1時間で

昇温させた後 700℃で 3 時間焼成する。

メノウ乳鉢で摺り潰して粉体化する。

(3) 焼成後、上記焼成物を徐々に常温に戻し焼成物を

【0213】

表 1: 液体組成物 A~D の物性及び評価結果

		液体組成物の種類			
		A	B	C	D
平均粒子径 (nm)		80	80	80	80
pH		3.9	4.5	3.5	3.7
ゼータ電位 (mV)		41	35	39	37
細孔容積 (ml/g)	細孔半径 3~ 30nm の範囲	0.95	0.96	0.91	0.90
	細孔半径 3~ 20nm の範囲	0.93	0.93	0.90	0.89
	細孔半径 30nm を超える範囲	0.005	0.007	0.002	0.001
	細孔半径 20nm を超える範囲	0.025	0.037	0.01	0.01
評価結果	タンク保存性	○	○	○	○

【0214】次に、本発明の実施例及び比較例で使用するインクサブセット 1 及び 2 の作製について説明する。

<インクサブセット 1 の作製> 下記に示す各成分を混合し、十分攪拌して溶解後、ポアサイズが 0.45 μm のフロロポアフィルター（商品名、住友電工（株）製）にて加圧濾過し、ブラック、イエロー、マゼンタ及びシアンの各染料インク、Bk1、Y1、M1 及び C1 を得、これらの染料インクからなる組み合わせをインクサブセット 1 とした。

【0215】【ブラックインク Bk1】

- ・C.I.ダイレクトブラック 195 2. 5 部
- ・2-ピロリドン 10 部
- ・グリセリン 5 部
- ・イソプロピルアルコール 4 部
- ・硼砂 1. 2 部
- ・水 77. 3 部

【0216】

【イエローインク Y1】

- ・Projet Fast Yellow 2 (Zeneca社製) 2. 0 部
- ・C.I.ダイレクトイエロー 86 1. 0 部
- ・チオジグリコール 8 部
- ・エチレングリコール 8 部
- ・アセチレノールEH (川研ケミカルズ社製) 0. 2 部
- ・イソプロピルアルコール 4 部
- ・硼砂 1. 2 部
- ・水 75. 6 部

【0217】

【マゼンタインク M1】

- ・Projet Fast Magenta 2 (Zeneca社製) 3 部
- ・グリセリン 7 部
- ・尿素 7 部
- ・アセチレノールEH (川研ケミカルズ社製) 0. 2 部
- ・イソプロピルアルコール 4 部
- ・硼砂 1. 2 部
- ・水 77. 6 部

【0218】

【シアンインク C1】

- ・C.I.ダイレクトブルー 199 3 部
- ・エチレングリコール 7 部
- ・ジエチレングリコール 10 部
- ・アセチレノールEH (川研ケミカルズ社製) 0. 3 部
- ・硼砂 1. 2 部
- ・水 78. 5 部

【0219】<インクサブセット 2 の作製> 下記に示す各成分によって顔料分散液を調製し、これを用いてブラックインク Bk2 を作製した。更に、同様の顔料分散液を用いてイエロー、マゼンタ及びシアンの各顔料インク、Y2、M2 及び C2 を得、これらの顔料インクからなる組み合わせをインクサブセット 2 とした。

【0220】【ブラックインク Bk2】

(顔料分散液の作製)

- ・スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体 (酸価 140、質量平均分子量 5000) 1. 5 部
- ・モノエタノールアミン 1. 0 部
- ・ジエチレングリコール 5. 0 部
- ・イオン交換水 81. 5 部

【0221】上記成分を混合し、ウォーターバスで 70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新



たに試作されたカーボンブラック（MCF88、三菱化成製）10質量部、イソプロピルアルコール1質量部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

- ・分散機：サンドグラインダー（五十嵐機械製）
- ・粉碎メディア：ジルコニウムビーズ、1mm径
- ・粉碎メディアの充填率：50%（体積比）
- ・粉碎時間：3時間

更に、遠心分離処理（12,000rpm、20分間）を行い、粗大粒子を除去して顔料分散液とした。

【0222】（ブラックインクBk2の作製）上記の顔料分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製し、これをブラックインクBk2とした。

- ・上記顔料分散液 30.0部
- ・グリセリン 10.0部
- ・エチレングリコール 5.0部
- ・N-メチルピロリドン 5.0部
- ・エチルアルコール 2.0部
- ・アルカリ処理ゼラチン（質量平均分子量4000） 10.0部
- ・イオン交換水 38.0部

【0223】【イエローインクY2】ブラックインクBk2の調製の際に使用したカーボンブラック（MCF88、三菱化成製）10質量部を、ピグメントイエロー74に代えたこと以外はブラックインクBk2の調製の場合と同様にして、顔料含有イエローインクY2を調製した。

【0224】【マゼンタインクM2】ブラックインクBk2の調製の際に使用したカーボンブラック（MCF88、三菱化成製）10質量部を、ピグメントレッド7に代えたこと以外はブラックインクBk2の調製の場合と同様にして、顔料含有マゼンタインクM2を調製した。

【0225】【シアンインクC2】ブラックインクBk2の調製の際に使用したカーボンブラック（MCF88、三菱化成製）10質量部を、ピグメントブルー15に代えたこと以外はブラックインクBk2の調製の場合と同様にして、顔料含有シアンインクC2を調製した。

【0226】（実施例1～実施例4）上記のようにして得られた液体組成物A～Dと、インクサブセット1（Bk1、Y1、M1及びC1）、及びインクサブセット2（Bk2、Y2、M2及びC2）の各色インクとを下記の表2の組み合わせとし、実施例1～4のインクセットを得た。

【0227】

表2：実施例のインクセット

実施例	インクサブセット	液体組成物
1	1	A
2	1	B
3	2	C
4	2	D

【0228】上記の液体組成物A～Dとインクサブセット1及び2を組み合わせた実施例1～4インクセットを用いて、P・P・C用紙（キヤノン製）に記録を行った。その際に使用したインクジェット記録装置としては、図1に示したのと同様の記録装置を用い、図3に示した記録ヘッドを5つ用いてカラー画像を形成した。この際、液体組成物を先打ちして先ず記録紙上に付着させ、その後、インクを付着させた。そして、得られた画像について評価した。

【0229】具体的には、評価項目（1）～（5）までは印字領域を3回の走査で印字する3パスファイン印字を行い、評価項目（6）では2パス印字を行った。このとき、液体組成物は各パス毎にイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのいずれかのインクが印字される画素位置に印字を行った。即ち、各パス毎のイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの印字データの論理和を液体組成物の印字データとして用いた。尚、該ファイン印字時のファインマスクの種類には、特に制限はなく、公知の技術が利用可能であるので、ここでの詳細な説明は省略する。

【0230】ここで用いた記録ヘッドは、600dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数9.6kHzとした。600dpiのヘッドを使用したときの1ドット当たりの吐出量はイエロー、マゼンタ、シアンインク及び液体組成物については夫々15ng、ブラックインクについては1ドット当たり30ngのヘッドを使用した。尚、これらの記録条件は、実施例及び比較例を通じて同一である。

【0231】（比較例1～比較例2）インクサブセット1及び2のみを用いて、下記の表3のようにして印字を行った。

表3：比較例のインクセット

比較例	インクサブセット	液体組成物
1	1	なし
2	2	なし

【0232】上記インクサブセット1及びインクサブセット2のみを用いて記録（比較例1及び2）において用いた記録ヘッドは、600dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数9.6kHzとした。600dpiのヘッドを使用したときの1ドット当たりの吐出量は、イエロー、マゼンタ及びシアンインクについて

は夫々約15ng、ブラックインクについては1ドット当たり約30ngのヘッドを使用し、実施例1~4の場合と同条件で記録を行った。

【0233】〔評価方法及び評価基準〕上記の実施例1~実施例4及び比較例1、2で得られた夫々の記録画像について、下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。その結果を表4に示した。

【0234】（記録画像の評価方法）

（1）発色性

高精細XYZ・CIELAB・RGB標準画像（SHIPP）（監修：高精細標準画像作成委員会、発行：画像電子学会）のRGBカラーチャートをプリンタを用いて印字し、それらのカラーチャートを測色した。発色性の評価は同技術解説書に記載されている方法で色彩分布の3次元的な広がり（以下、文中では色域体積と呼ぶ）の計算を行い、比較した。その際、印字画像を形成する際の画像処理は同一条件とし、測色は、印字後24時間経過後、GRETAGスペクトロリノで光源：D50、視野：2°の条件で測定した。その評価基準を以下に示した。インクサブセットのみの印字画像（比較例1及び2）に対しての色域体積の比を、評価基準とした。

【0235】AAA：色域体積比が1.7倍以上

AA：色域体積比が1.5~1.7倍未満

A：色域体積比が1.4~1.5倍未満

BB：色域体積比が1.2~1.4倍未満

B：色域体積比が1.0~1.2倍未満

C：色域体積比が1.0倍未満

【0236】尚、これとは別に、インクジェット用コート紙（商品名：カラーBJ用紙LC-101、キヤノン（株）製）を用いてインクサブセット1で印字して画像を形成し、上記の比較例1の印字物との色域体積の比を求めたところ1.3倍であった。

【0237】（2）均一性

前記したプリンタを用いて、二次色のレッド、ブルー及びグリーンのベタ画像を印字した後、目視にて、白モヤと色ムラに関して色の均一性を評価した。特に均一性の悪い色を評価対象とした。評価基準は、以下の通りである。

A：白モヤや色ムラは殆ど発生しない。

B：若干紙の繊維に沿って白モヤや色ムラが見えるが、実質上問題のないレベルである。

C：紙の繊維に沿って著しく白モヤや色ムラが見える。

【0238】（3）スジムラ

前記したプリンタを用いて、二次色のレッド、ブルー及びグリーンのベタ画像を印字した後、目視にて、スジムラを評価した。特にスジムラの悪い色を評価対象とした。評価基準は以下の通りである。

A：スジムラは殆ど発生しない。

B：若干ヘッドスキャン毎のスジムラが見えるが、実質上問題のないレベルである。

C：著しくヘッドスキャン毎の白いスジムラが見える。

【0239】（4）耐擦過性

前記したプリンタを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラック各色のインクのベタ画像を印字した。印字して16時間後、印字部の上にシルボン紙を重ね、更にその上に3.5cm×3.5cmの分銅を載せ、40g/cm<sup>3</sup>の圧力をかけながら15cm/secの速度でシルボン紙を3回引張って印字部の耐擦過性を評価した。評価基準は以下の通りである。

AA：シルボン紙へのインク付着、印字部の色落ちともに全く発生しない。

A：インク付着、インク落ちは殆ど発生しない。

B：若干インクがシルボン紙に付着するが、印字部の色落ちが目立つレベルではない。

C：インクがシルボン紙に多く付着し、明確に印字部の色落ちが生じる。

【0240】（5）耐水性

前記したプリンタを用いて、イエロー、マゼンタ、シアン、及びブラック各色のインクのベタ画像を印字し、24時間放置する。マクベス濃度計によって各色ベタ画像の濃度を測定した後、静水に浸す。5分後に静水から取り出し、24時間放置する。マクベス濃度計によって、静水浸漬後の各色ベタ画像の濃度を測定する。評価基準は以下の通りである。

A：静水浸漬後の濃度が静水浸漬前の濃度の90%以上（濃度残存率≥90%）

B：静水浸漬後の濃度が静水浸漬前の濃度の80%以上90%未満（90%>濃度残存率≥80%）

C：静水浸漬後の濃度が静水浸漬前の濃度の80%未満（80%>濃度残存率）

【0241】（6）ブリード

前記プリンタを用いて、シアンとブラックのベタ画像を隣接して印字した後、色間境界部のブリードを目視で評価した。評価基準は、以下の通りである。

AA：ブリーディングを視認できない。

A：ブリーディングは殆ど目立たない。

B：ブリーディングはしているが、実質上問題のないレベルである。

C：色の境界線がハッキリしないほどブリーディングしている。

【0242】

表 4 : 評価結果

	発色性	均一性	スジムラ	擦過性	耐水性	ブリード
実施例 1	AAA	A	A	A	A	AA
実施例 2	AAA	A	A	A	A	A
実施例 3	AAA	A	A	A	A	AA
実施例 4	AAA	A	A	A	A	A
比較例 1	B	C	A	A	C	B
比較例 2	B	C	A	C	B	C

【0243】（実施例 5～11）使用する被記録媒体の種類による画像品質への影響を調べるため、上記で作成した液体組成物 A とインクサブセット 1 とを用いて、下記 1)～7) の商品名で広く流通している 7 種類の「普通紙」を用い、これらの普通紙上で、インクサブセット 1 を構成する 4 色のインク各々と、該液体組成物 A とを上記実施例と同様に印字して実施例 5～11 の記録画像

を形成した。この画像を、上記した評価基準に基づき評価した。得られた結果を下記表 5 に示した。

【0244】被記録媒体

1) キヤノン社製：PB 用紙

2) キヤノン社製：Brilliant White paper

3) Union Camp 社製：Great White Inkjet

4) ハンマーミル (Hammermill) 社製：Jet Print

5) ゼロックス (Xerox) 社製：Xerox 4024

6) ヒューレットパカード (Hewlett Packard) 社製：Bright White Inkjet Paper

7) Aussdat Ray 社製：Ray Jet

【0245】

表 5 : 評価結果

	使用した被記録媒体	評価結果項目					
		発色性	均一性	スジムラ	擦過性	耐水性	ブリード
実施例 5	1)	AAA	A	A	A	A	AA
実施例 6	2)	AAA	A	A	A	A	AA
実施例 7	3)	AAA	A	A	A	A	AA
実施例 8	4)	AAA	A	A	A	A	AA
実施例 9	5)	AAA	A	A	A	A	AA
実施例 10	6)	AAA	A	A	A	A	AA
実施例 11	7)	AAA	A	A	A	A	AA

【0246】以上の結果、実施例 5～11 の着色部の形成方法においては、表 5 に示されているように、被記録材の種類によらず、発色性、均一性、スジムラ、耐擦過性及び耐水性、ブリードのいずれにおいても満足できる画像が得られることが確認できた。

【0247】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、特に、普通紙の風合いを残しながらインクジェット用コート紙並みの優れた発色性と色の均一性が得ることができ、ベタ画像部のスジムラが少なく、印字部の耐擦過性、耐水性に優れたインクジェット記録画像が得られ、且つ保存性や吐出安定性等の信頼性にも優れるインクセット、被記録媒体に着色部を形成する方法及びインクジェット記録装置が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明を適用したインクジェットプリンタを模式的に示す一部破断斜視図。

【図 2】図 1 中のヘッドカートリッジの模式的斜視図。

【図 3】図 1 中のヘッドカートリッジのインク吐出部の構造を模式的に示す部分斜視図。

【図 4】図 1 のインクジェットプリンタのワイピング動作を示す模式図であり、(A) は各ヘッドのプリント領域側からホームポジションへの移動とインク用ブレードの上昇、(B) はプリントヘッドのワイピング、(C) は液体組成物吐出ヘッドのワイピング、(D) は各ブレードの下降をそれぞれ示す。

【図 5】図 1 のインクジェットプリンタのワイピング動作を示す模式図であり、(A) は各ブレードの上昇、(B) は各ヘッドのホームポジションからプリント領域側への移動、(C) は液体組成物用ブレードの下降、(D) はプリントヘッドのワイピングとインク用ブレードの下降をそれぞれ示す。

【図 6】図 1 のインクジェットプリンタのワイピング動作を示す模式図であり、(A) はインク用ブレードの上昇、(B) は各ヘッドのホームポジション側からプリント領域側への移動とプリントヘッドのワイピング、

(C) は各ヘッドのプリント領域側からホームポジション側への移動とインク用ブレードの待機と液体組成物用ブレードの上昇、(D) 各ヘッドのホームポジション側への移動と液体組成物吐出ヘッドのワイピングをそれぞれ示す。

【図 7】図 1 のインクジェットプリンタの廃液回収系統を示す模式図。

【図 8】図 7 の廃液回収系統の一部変更例を示す模式図。

【図 9】コート紙にインクジェット記録を行なったときの着色部の状態を説明する模式的断面図。

【図 10】本発明にかかるインクカートリッジの一実施態様を示す概略図。

【図 11】図 10 のインクカートリッジを装着した記録ヘッドの概略図。

【図 12】本発明にかかる記録ユニットの一実施態様を示す概略図。

【図 13】本発明にかかるインクジェット画像の着色部の状態を説明する模式的断面図。

【図 14】本発明にかかるインクジェット記録画像の着色部の形成工程を示す概略工程図。

【図 15】記録ユニットの斜視図。

【図 16】本発明にかかるインクジェットプリンタの一つの実施態様を模式的に示す一部破断斜視図である。

【図 17】図 16 のインクジェットプリンタのワイピング動作を示す模式図であり、(A) はインク用ブレードの上昇、(B) はプリントヘッドのワイピング、(C) はインク用ブレードの下降、(D) は液体組成物が適正位置についた後の両ブレードの上昇、(E) は液体組成物と第 2 のブラックインク用ヘッドのワイピング、

(F) は両ブレードの下降をそれぞれ示す。

【符号の説明】

- 1 : プリント用ヘッドカートリッジ
- 2 : 液体組成物用ヘッドカートリッジ
- 3 : キャリッジ
- 4 : ガイド軸 (走査レール)
- 5 : 駆動ベルト
- 6、7 : 搬送ローラ
- 8、9 : 搬送ローラ
- 10 : 被記録媒体
- 11 : 回復ユニット
- 12 : キャップ (インク用)
- 13 : キャップ (液体組成物用)
- 14 : 吸引ポンプ (インク用)
- 15 : 吸引ポンプ (液体組成物用)
- 16 : ブレード (インク用)
- 17 : ブレード (液体組成物用)
- 18 : ブレードホルダー (ブレード 16 用)
- 19 : ブレードホルダー (ブレード 17 用)
- 21 : 液貯留タンク部

22 : (インク) 吐出部

22A : (液体組成物) 吐出部

23 : ヘッド側コネクタ

24 : 廃液タンク

25 : 吸収体

25A : インク吸収体

25B : 液体組成物吸収体

26 : 廃インク導管

27 : 廃液導管

81 : 吐出口形成面

82 : 吐出口

83 : 共通液室

84 : 液路

85 : 電気熱変換体 (発熱抵抗体等)

901 : 基紙

903 : インク受容層

905 : 多孔質微粒子

907 : 接着剤

909 : インク浸透部

1001 : カートリッジ

1003 : インク収容部

1005 : 液体組成物収容部

1101 : 記録ヘッド

1201 : 記録ユニット

1201Y : イエローインク収容部

1201M : マゼンタインク収容部

1201C : シアンインク収容部

1201L : 液体組成物収容部

1201Bk : ブラックインク収容部

1203 : 記録ヘッド

1301 : 被記録媒体

1302 : 被記録媒体の繊維間の空隙

1303 : 微粒子

1305 : 色材

1307 : (色材を保持する) 微粒子の凝集物

1309 : (被記録媒体の繊維付近の) 微粒子の凝集物

I : 着色部

IM : 主画像部

IS : 周辺部

40 1400 : 着色部

1401 : 反応部

1402 : インク流出部

1403 : 被記録媒体

1404 : 色材

1405 : 被記録媒体の繊維間の空隙

1406 : 液体組成物

1407 : 液溜り

1409 : 微粒子

1411 : 微粒子同士の集まり

50 1413 : インク

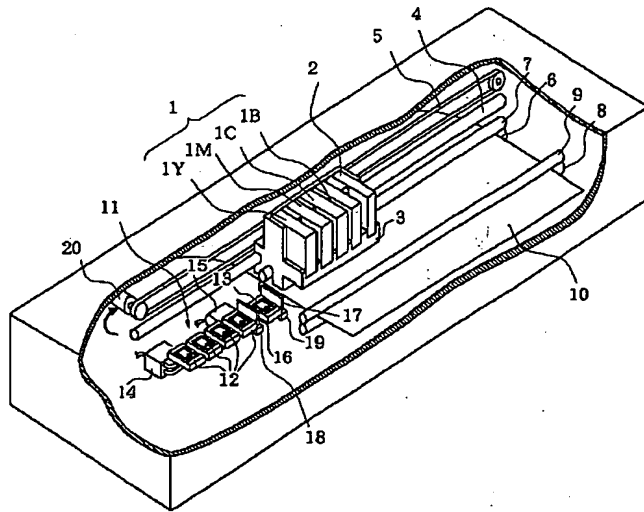
67

68

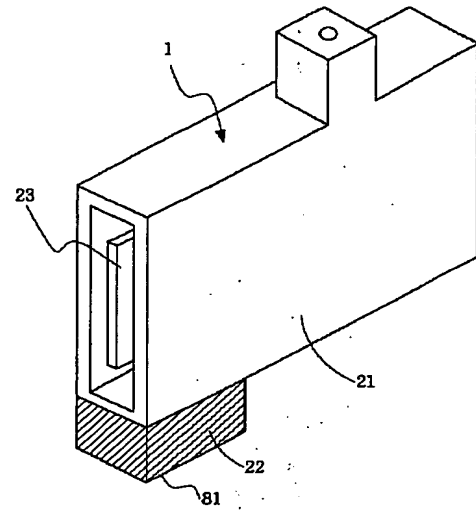
1415 : 色材が付着した微粒子の凝集物  
1500 : 記録ユニット

1501 : ヘッド部  
1502 : 大気連通孔

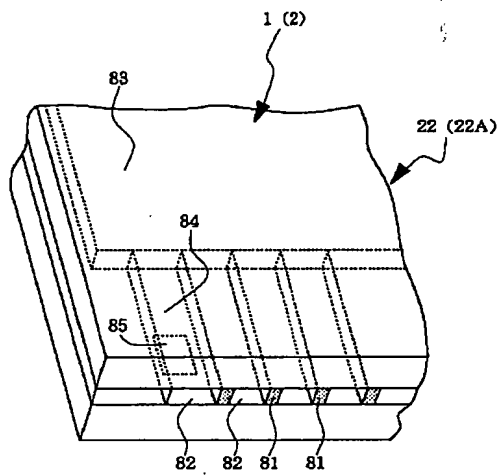
【図 1】



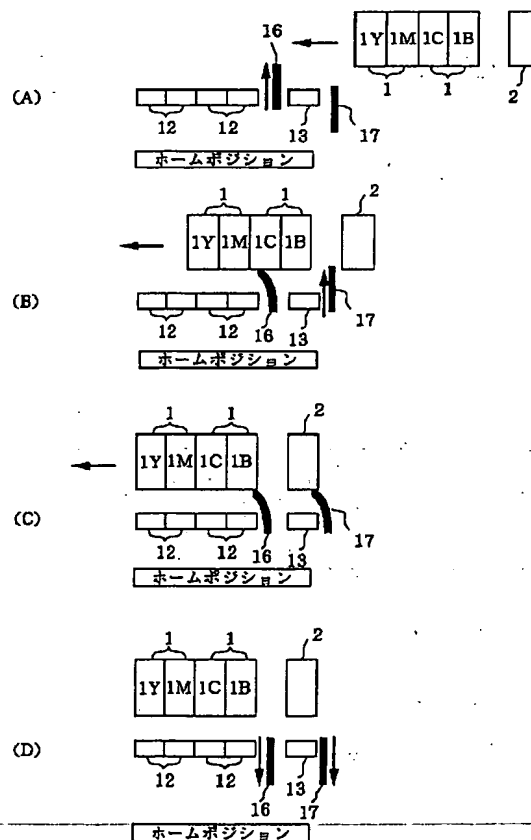
【図 2】



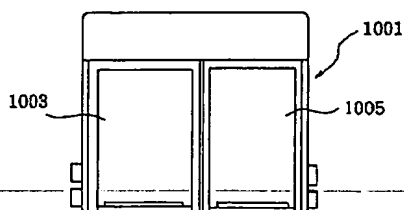
【図 3】



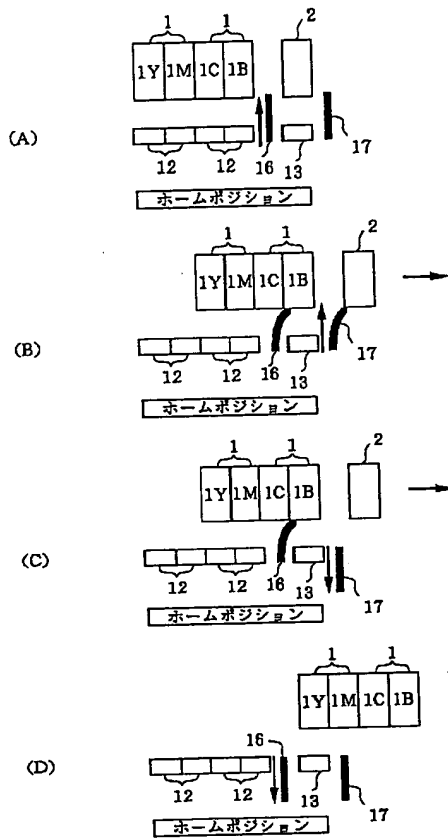
【図 4】



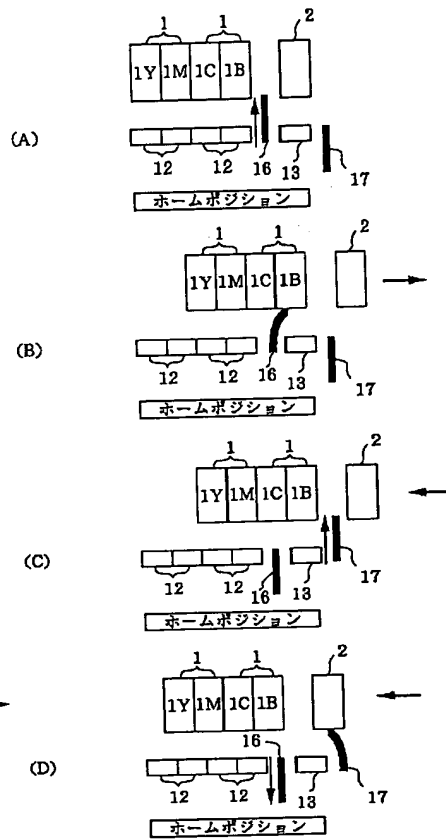
【図 10】



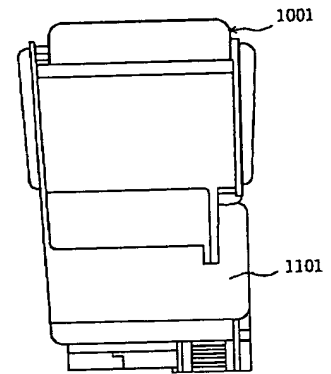
【図 5】



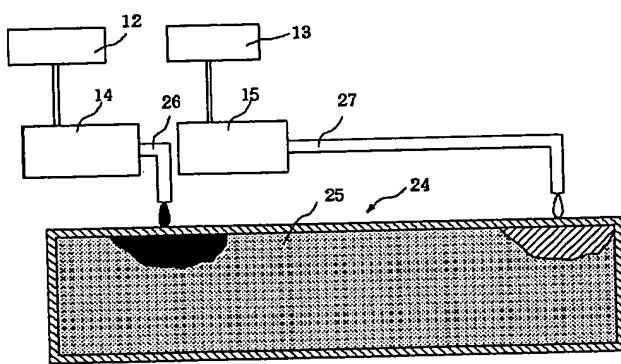
【図 6】



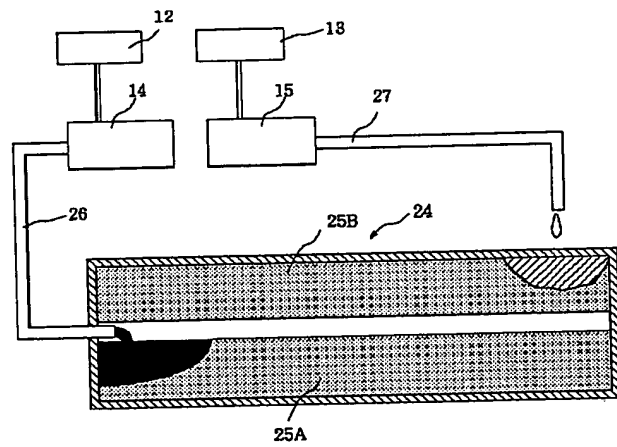
【図 11】



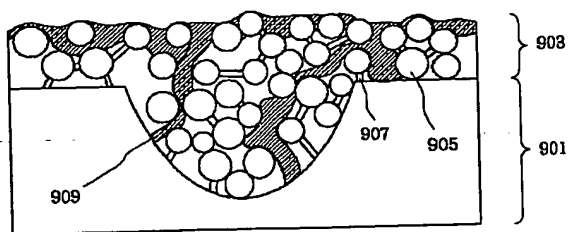
【図 7】



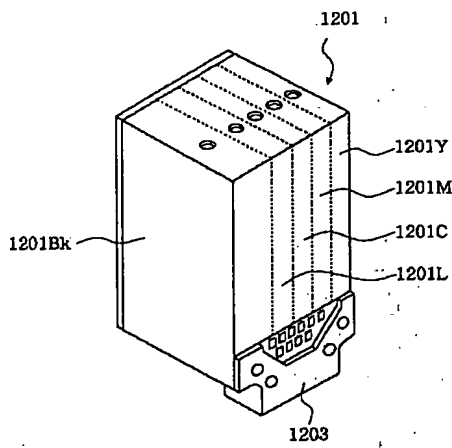
【図 8】



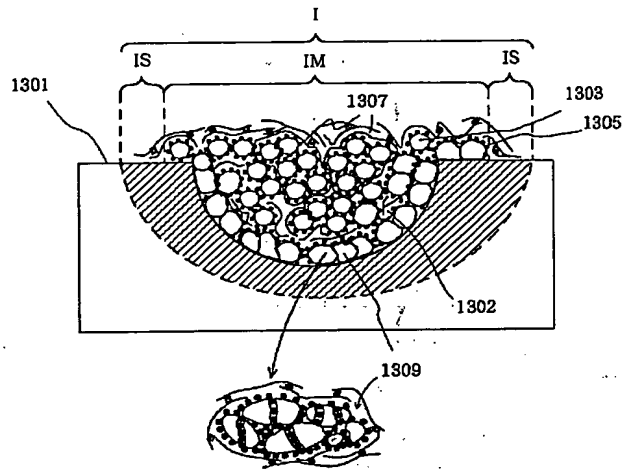
【図 9】



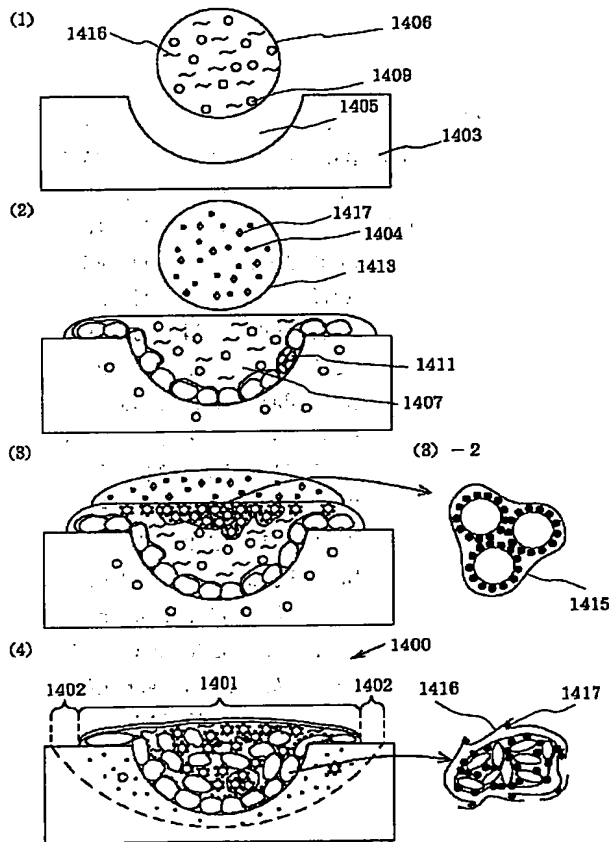
【図 12】



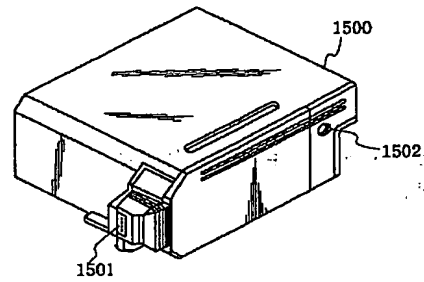
【図 13】



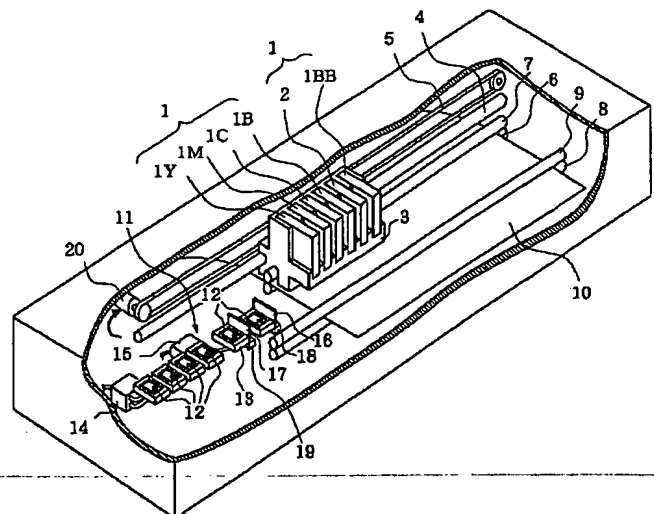
【図 14】



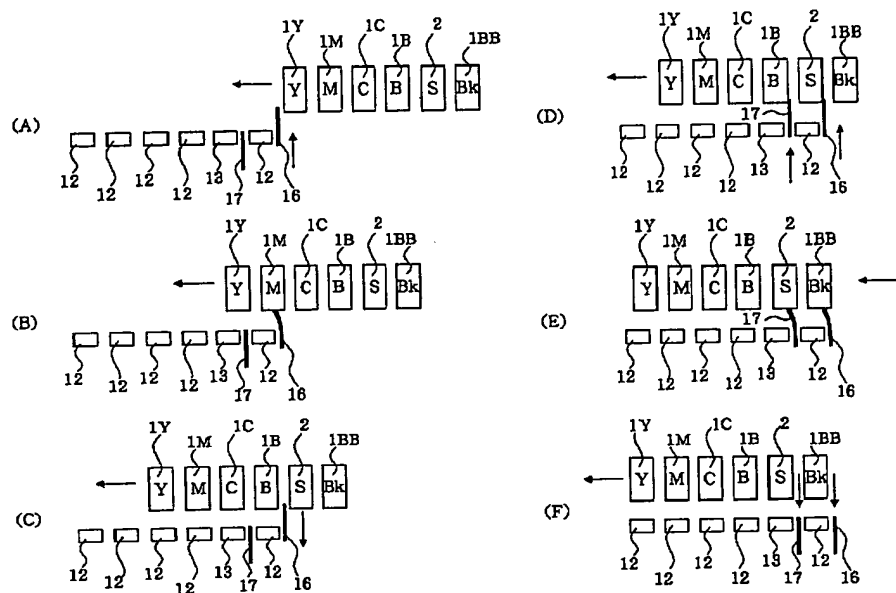
【図 15】



【図 16】



【図 17】



フロントページの続き

(72) 発明者 倉林 豊  
東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号 キヤ  
ノン株式会社内

F ターム (参考) 2C056 FC01

2H086 BA02 BA04 BA05 BA51 BA53  
BA55 BA56 BA59 BA60  
4J039 AB01 AB02 AB07 AC01 AC02  
AD02 AD03 AD06 AD09 AD10  
AD12 AD14 AD17 AD20 AD22  
AE01 AE03 AE04 AE07 AE09  
AE13 BA04 BA13 BA14 BA15  
BA16 BA19 BA21 BA30 BA31  
BA32 BA33 BA34 BA35 BA36  
BA37 BA38 BA39 BC07 BC09  
BC10 BC11 BC13 BC14 BC15  
BC16 BC18 BC19 BC27 BC28  
BC33 BC35 BC36 BC40 BC50  
BC51 BC54 BD03 BE01 BE02  
BE12 BE25 BE28 BE30 BE33  
CA03 EA03 EA29 EA36 EA38  
EA42 EA44 EA46 EA47 GA24



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**